ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

122. BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München
Jour. Nr. Z 11.

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie"

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.— jedoch werden nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—; das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 122 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1 u. 2

Originalabhandlungen

Seite

Hackl, O., Die Empfindlichkeit der Zirkonfällung mit Phosphat und mit Phenylarsinsäure 1

Leonhardt, H. und **Moeser, W.**, Ein chlorometrisches Bestimmungsverfahren für l-Ascorbinsäure 3

Nölke, F., Titrimetrische Bestimmung des freien Cyanids in Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink und Messing 6

Diemair, W. und **Häusser, H.**, Zur Kenntnis der Peroxydasen. 1. Ein neues colorimetrisches Bestimmungsverfahren mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol und l-Ascorbinsäure im Pulfrichphotometer (mit 8 Abbildungen) 12

Schretter, O., Gravimetrische und volumetrische Methode zur Bestimmung des Anilins in Diphenylamin 24

Castiglioni, A., Nachweis von Oxalsäure neben Weinsäure 28

Fortsetzung III. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

122. BAND

MIT 67 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhalt des 122. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Asmus, E., Über die Adsorption von Eisen-Phenanthrolin und Eisen-Dipyridyl an Filtern (mit 8 Abbildungen) 81

Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen IX 289

de Boer, F., Die spektralanalytische Untersuchung des Silbers. Bestimmung von Gold, Kupfer, Zinn, Wismut, Blei und Zink in Silber (mit 6 Abbildungen) 56

Brintzinger, H. und **Hesse, B.,** Zur Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4 . 241

Castiglioni, A., Nachweis von Oxalsäure neben Weinsäure 28

Csokán, P. und **Tóth, Katharine,** Refraktometrische Bestimmung von KobaltII-salzen (mit 3 Abbildungen) 279

Diemair, W. und **Häusser, H.,** Zur Kenntnis der Peroxydasen. 1. Ein neues colorimetrisches Bestimmungsverfahren mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol und l-Ascorbinsäure im Pulfrichphotometer (mit 8 Abbildungen) 12

Diemair, W. und **Häusser, H.,** Zur Kenntnis der Peroxydasen. 2. Über das Vorkommen von Peroxydasen in pflanzlichen und tierischen Stoffen (mit 3 Abbildungen) 173

Enning, W., Gewichtsanalytische Bestimmung von Blei in regeneriertem bzw. benutztem Flugmotorenöl oder Autoöl 334

Fischer, J. und **Cayard, Marcelle,** Über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Nickel im Silber (mit 1 Abbildung) 254

Grote, Fr., Kritische Untersuchung der Bleibestimmung nach dem Chromatverfahren 395

Hackl, O., Die Empfindlichkeit der Zirkonfällung mit Phosphat und mit Phenylarsinsäure 1

Hertelendi, L., Über die schnellelektrolytische Bestimmung des Bleis als BleiIV-oxyd (mit 1 Abbildung) 30

Knop, J. und **Kubelková-Knopová, O.,** N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure als Redoxindikator (mit 1 Abbildung) 183

Kocsis, E. A. und **Biró, K.,** 5-Aminosalicylsäure als Fluorescenzindikator 94

Köszegi, D. und **Solt, A.,** Jodometrische Bestimmung von Erdalkalihydroxyden in Anwesenheit von Carbonaten 52

Kolarow, N., Über die Flüchtigkeit des Kaliumsulfats bzw. Natriumsulfats bei der gravimetrischen Bestimmung des Kaliums bzw. Natriums als K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 (mit 3 Abbildungen) 399

Kröner, W., Reischel, W. und **Höppner, W.,** Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte von Stärkehydrolysaten (mit 4 Abbildungen) 321

Kühnel Hagen, S. und **Salomonsen, E.,** Die titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers bei Anwesenheit von viel Zinn sowie von Eisen und Zinn 344

Leonhardt, H. und **Moeser, W.,** Ein chlorometrisches Bestimmungsverfahren für l-Ascorbinsäure 3

Seite

Lepper, W., Über den Sulfatfehler bei der Untersuchung der Kalidüngesalze, seine Beseitigung durch direkte Perchloratfällung und bei der üblichen Überchlorsäure-Methode 243

Majer, V., Beitrag zur Frage der praktischen Bedeutung des Winklerschen Verfahrens 257

Mohler, H. und **Hämmerle, W.,** Absorptionsspektrophotometrische Bestimmung von Benzylalkohol in Kirschwasser (mit 4 Abbildungen) 202

Niculescu, M., Der Einfluß der Borsäure auf die Caramelisierung der Zuckerarten 335

Nölke, F., Titrimetrische Bestimmung des freien Cyanids in Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink und Messing 6

Reimers, F., Beiträge zur analytischen Chemie der p-Oxybenzoesäureester (mit 1 Abbildung) 404

Ringbom, A., Über photoelektrische Fällungstitrationen (mit 9 Abbildungen) 263

Schretter, O., Gravimetrische und volumetrische Methode zur Bestimmung des Anilins in Diphenylamin 24

Schulek, E. und **Rózsa, P.,** Über die quantitative Bestimmung von einigen p-Aminobenzolsulfonamid-Derivaten 96

Schulek, E. und **Rózsa, P.,** Beiträge zur titrimetrischen Bestimmung des Theophyllins in Arzneigemischen 112

Thilenius, R., Eine Gasbürette mit mechanischer Reduktion des Gasvolumens auf Normalbedingungen (mit 1 Abbildung) 385

Uhl, F. A., Überprüfung der Methode von P. Lederle zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 398

Wanag, G., Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine 119

Wirtz, H., Über die Trennung von Tantal und Niob. II 88

Wohlmann, Erika, Zinnbestimmung durch Titration mit Methylenblau 161

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

Elisabeth Egenolf. K. Fresenius. R. Fresenius. O. Fuchs. R. Klockmann. Edith Kroupa.

Berechnung von Blindversuchen beim Titrieren (F. W. Glaze) . . 64

Schaulinien in Zweiflüssigkeitsphasensystemen (A. V. Brancker, T. G. Hunter und A. W. Nash) 66

Beständigkeit von Titanperoxydlösungen (G. H. Ayres und E. M. Vienneau) 66

Literatur (F. Bayer. H. Harff. H. Sirk) 131

Nachweis von Magnesium (J. P. Mehlig und K. R. Johnson. K. Suitsu und K. Okuma) 132

Qualitative spektrographische Analyse (W. C. Pierce, O. R. Torres und W. W. Marshall. F. Twyman und F. Simeon. R. Mannkopff und C. Peters) 132

Literatur (F. Fuhrmann) 210

Vereinigung von Thermoelementpaaren (H. M. Trimble) . . . 210

Herstellung von mikroskopischen Glaskugeln (C. R. Bloomquist und A. Clark) 210

Lösen festhaftender Gummistopfen (A. J. Bailey) 210

Drahtschneider für Glasröhren (A. A. Hirsch) 210

Seite
Wasserfester Laboratoriumsrührer (G. Calingaert) 211
Apparate zur qualitativen Halbmikroanalyse (H. H. Barber) . . 211
Apparat zur Bestimmung von Jod (F. X. Gassner) 212
Schaulinien in ternären Flüssigkeitssystemen (J. Bachman. R. M. Woodman) 213
Potentiometrie (F. Lieneweg. J. Guzmán und A. Ara. J. W. Teiss und O. R. Wagner. C. del Fresno und L. Valdés. Je. I. Denissow) 291
Potentiometrie (E. Schaefer. F. M. Schemjakin und W. A. Wolkowa. A. K. Babko. I. Martyntschenko und A. Schimko. B. B. Dey, S. Rengachari und M. V. Sitharaman. B. B. Dey und M. V. Sitharaman. J. Rzymkowski. I. M. Kolthoff. G. L. Maheshwari und J. B. Iha. B. Singh und I. Ilahi. B. Singh und S. Singh. B. Singh und A. Rehmann. B. Singh und I. I. Malik. S. Kilpi. B. B. Owen und Louise Foering. H. E. Bent und N. B. Keevil. Ch. K. Ingold und H. G. G. Mohrhenn. E. Cattelain und G. Couchet) [mit 2 Abbildungen] 354
Mikrochemische Apparate (C. C. Winding und F. G. Rhodes. J. R. Bowman. F. Fabian. F. Hecht. A. J. Bailey. J. Mika. H. Minibeck. S. D. Lesesne und H. L. Lochte) [mit 3 Abbildungen] 360
Literatur (H. Bode und H. Ludwig. W. Seith und K. Ruthardt. M. Richter. P. Nylén und N. Wigren) 419
Gasanalyse (A. G. Nasini und P. L. May. Mine Safety Appliances Company. M. G. Jacobson. L. M. Iolsson und I. I. Strishewski. Chemical Department of the South Metropolitan Gas Company. A. Lassieur. Gas Light & Coke Company und W. J. Gooderham) 420
Laboratoriumskolonne (M. L. Selker, R. E. Burk und H. P. Lankelma) 422
Vorlage für Vakuumdestillation (J. B. Cloke) [mit 1 Abbildung] . 423
„Microgram" und „Millimicrogram" (Comittee on Nomenclature, Spelling and Pronunciation of the Americ. Chem. Soc.) 423
Wägefehler durch Temperaturdifferenzen (E. Blade) 423
Heißfiltrationen und Krystallisationen (J. W. Dawson und W. M. Dehn) 424
Nachweis von Rhodanid, Jodid, Bromid und Chlorid (D. Hart und R. Meyrowitz) 424
Silber-Gelatinepapier als Reagens in der Tüpfelanalyse (G. Schwarz) 427
Herstellung und Haltbarkeit cerometrischer Lösungen (G. Frederick Smith und C. A. Getz) 429
Nitritstickstoff-Maßlösungen (W. F. Reindollar) 429

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. K. Fresenius. R. Fresenius. Edith Kroupa. R. Reissner.

Quantitative Analyse von Zahngoldlegierungen (R. Gilchrist. W. H. Swanger) 67
Literatur (F. Hecht und J. Donau. A. Smith-J. D'ans. G. Jander und F. Jahr) 136
Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl durch elektrolytische Rückstandsisolierung (P. Klinger und W. Koch) [mit 1 Abbildung] 137
Quecksilberbestimmung (A. Shukis und R. C. Tallman) 214
Mikro-Eisenbestimmung (S. M. Edmonds und N. Birnbaum. G. H. Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds) . . 215

Seite

Mikroanalyse von Zink (Ch. Cimerman und P. Wenger. Edith Kroupa. P. R. Rây und T. Ch. Sarkar) 216
Mikrobestimmung von Kupfer und Zink in Aluminium- und Magnesiumlegierungen (Je. I. Nikitina) 224
Mikronachweis und -bestimmung von Blei (N. D. Costeanu) . 224
Nephelometrische Bestimmung von Kupfer (D. N. Finkelstein) 224
Mikroschnellbestimmung von Antimon (G. Spacu und A. Pop. P. Pfeiffer) 225
Halbmikro-Schnellbestimmung von Arsenverbindungen (F. Gaudy und M. P. Antola) 226
Elektrometrische Bestimmung von QuecksilberI neben QuecksilberII (E. Michalski) 293
Bestimmung von Magnesium (Rodica N. Costeanu) 293
Direkte Bestimmung von Natrium (R. Liegeois. M. Axt) . . . 293
Nachweis von Nitrit auch neben Nitrat (E. Percs) 294
Oxydimetrische Bestimmung von Hydrazin (L. Szebellédy und W. Madis) 294
Mikroanalyse von Quecksilber (A. Stock und Nelly Neuenschwander-Lemmer. A. Stock. N. D. Costeanu) 294
Mikroanalyse von Kobalt (P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Corbaz. H. Gotô. F. Hecht und F. Korkisch) 298
Mikrobestimmung von Kobalt und Kupfer (I. M. Korenman, A. M. Lyssenko und Ch. W. Morduschenko) 302
Edelmetalle (Fr. Hegemann und Fr. Rost. M. G. Raeder und O. S. Kyllingstad. K. Fuchs. L. Szebellédy und B. Viczián. L. Weisberg. J. B. Kushner. C. K. Deischer und W. M. McNabb. F. E. Beamish und M. Scott. F. E. Beamish und J. J. Russell) 369
Mikrobestimmung von Alkalimetallen (G. Chen. O. G. Scheinziss. Je. I. Nikitina) 379
Mikrobestimmung von Erdalkalimetallen (G. H. Ellis. B. Kramer und J. Howland. M. Delaville und Marie Olive) . . . 380
Mikro-Halogenbestimmung (L. T. Hallett. A. Elek und R. A. Harte. J. F. Reith und C. P. van Dijk) [mit 1 Abbildung] . . 382
Literatur (H. Lux. H. Ginsberg) 430
Schnellbestimmung von Kupfer in Ferromolybdän, Calciummolybdat usw. (L. Silverman. W. R. Crowell, S. H. Silver und A. L. Spiker) 432
Volumetrische Bestimmung von Selenaten (G. C. Soth und J. E. Ricci) [mit 1 Abbildung] 433

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. R. Fresenius.

Literatur (W. Hückel) 139

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Trennung und Bestimmung von Menthol-Isomeren (R. T. Hall, J. H. Holcomb jun. und D. B. Griffin. C. E. Redemann und H. D. Lucas) 78
Paraffine (E. W. Scott und J. F. Treon. A. v. Grosse, E. J. Rosenbaum und H. F. Jacobson) 78
Schnellnachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe (F. R. Duke und G. Frederick Smith) 79
Gasvolumetrische Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff in aliphatischen und cyclischen Verbindungen (E. Berl und W. Koerber) [mit 1 Abbildung] 140
Bestimmung von Methylpropan (A. Newton und E. J. Buckler) [mit 1 Abbildung] 226

Seite

Bestimmung von Cellulose (J. D. Reid, G. H. Nelson und S. I. Aronovsky) 227
Bestimmung von Indol (L. H. Chernoff) 228
Identifizierung von 2-Aminoäthanol (B. Keiser) 229
Bestimmung der Äquivalentgewichte von Salzen organischer Säuren (K. H. Dittmer und R. G. Gustavson. A. B. Keys) 229
Mikrobestimmung von Chlor (W. M. Mac Nevin und W. H. Baxley) 229
Halbmikrobestimmung von Stickstoff (A. R. Ronzio) 230

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. A. Grohmann-Mainz. O. Ripl.

Bestimmung des Ölgehaltes in Samen und Mehlen (A. Paleni. G. Kapsenberg) [mit 1 Abbildung] 79
Literatur (W. Ziegelmayer. W. Ziegelmayer und E. Merres) 141
Wein (E. Timmermann und W. Huntenburg. Th. v. Fellenberg. C. I. Kruisheer, N. J. M. Vorstman und L. C. E. Kniphorst. C. I. Kruisheer. W. Huntenburg) 142
Literatur (H. Holthöfer und A. Juckenack) 302
Wein (Chelle, Dubaquié und Vitte. L. Colombier und E. Clair. John B. Wilson. L. C. E. Kniphorst und C. I. Kruisheer. C. von der Heide und W. Zeisset. J. Alfa. Ph. Malvezin. M. Fatome. Mark M. Morris. P. Jaulmes. J. S. Shoemaker. E. Bremond. Elisabeth Bischoff. L. Genevois. J. Ribéreau-Gayon. R. Martin und Castaing. Chelle, Dubaquié und Turbet. L. Ferré und A. Michel. C. von der Heide. K. Bässler und Fr. Trauth. Ernst Vogt. C. Warcollier und A. Le Moal. O. Noetzel. Br. Roßmann. P. Valaer und W. H. Frazier. Fr. Earl Ray) 303
Bestimmung von Eisen in flüssigen Nährmitteln (H. L. Roberts, C. L. Beardsley und L. V. Taylor jun.) 434
Colorimetrische Bestimmung von Vitamin A (R. B. French) . . 436
Destillationsapparat für Fette und Öle (S. B. Detwiler und K. S. Markley) 436

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. A. Gehring. O. Wehrmann.

Literatur (R. Kolkwitz und F. Tödt) 146
Lösewirkungen von flüssigem Propan (C. S. Kuhn) 146
Düngemittel (Commission technique permanente de la Répression des Fraudes. R. Meurice und J. Cartiaux. M. Popp. W. H. Ross, K. C. Beeson, L. M. White und A. R. Merz. K. Scharrer und H. Schorstein. R. Brill. M. Popp und H. Westerhoff. H. Terlet und A. Briau. F. Kaminski. E. Erdheim. K. D. Jacob, L. F. Rader jun. und T. H. Tremearne. M. Popp und J. Contzen. W. Sauerlandt) . . 230
Fortlaufende Beobachtung der Gewichtsveränderungen bei Ofentemperaturen (A. C. Beckel und A. G. Sharp) 237
Bodenkunde (F. Alten und E. Knippenberg. L. Jendrassik und E. Falcsik-Szabó. E. A. Mitscherlich und H. Beutelspacher. F. L. Ashton. V. Subrahmanyan. B. T. Mulwani und A. G. Pollard. H. Schorstein. M. Whitney, F. D. Gardner, L. B. Briggs und T. H. Means. J. König, J. Hasenbäumer und H. Meyering. R. O. E. Davis. R. O. E. Davis und

Seite

H. Bryan. G. Jander und O. Pfundt. J. Fialkow und A. Galperina. J. W. Bobko und T. W. Matwejewa. G. Bertrand und H. Agulhon. J. C. Higgins und A. G. Pollard. F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg. H. Engel. R. Herrmann und Fr. Sindlinger. Sch. v. Zinzadze. G. Hager und W. Stollenwerk. L. Schmitt. E. W. Müller. O. Hoffmann. F. Giesecke, G. Michael und L. Schulte. F. Alten und H. Loofmann. P. Vageler und F. Alten. H. Wiessmann und W. Lehmann. S. Goy. J. W. Peiwe. L. Gisiger. L. E. Horat und O. W. Ford. K. A. Bondorff. Krauß. H. Jenny. A. Němec. P. Köttgen. W. T. Mc George. R. Anderson Fisher und R. P. Thomas. R. Thun. C. Vasiliadis. D. Leroux. F. Kertscher. A. Stöckli. W. G. Sackett und Laura C. Stewart. H. Niklas und M. Miller. I. Mautner. L. D. Haigh. A. Kawe. N. J. Gunar und J. L. Doroschenko. A. S. Korshujew. G. Gassner und G. Goeze. W. Scheele. K. Simon. W. Scheele und Leonore Steinke. L. Pozdena. A. Hock. V. M. Bajdalakow. A. Walkley. J. M. Mowssissjan. A. N. Puri. S. Goy und O. Roos. O. Roos. H. Segeberg. O. Wehrmann. H. L. Dean und R. H. Walker. F. K. Hartmann und F. O. W. Meyer. J. H. Hellmers und R. Köhler. R. Loebe, R. Köhler und A. Abel. E. Alcaraz Mira. G. J. Bouyoucos. A. Volz. W. S. Rogers. F. Sekera) 437

Chemische Untersuchung von Harnstoffharzen (J. J. Levenson) [mit 1 Abbildung] 459

Bestimmung von Bor in Pflanzenmaterial (L. V. Wilcox) [mit 1 Abbildung] 462

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius.

Literatur (W. Brandrup. Heeres-Sanitätsinspektion. H. Patzsch. Ph. Fresenius. Hebler und Willecke. H. Diller. O. Eichler. H. Moser) 314

Pharmazeutische Präparate (B. P. Hecht und L. M. Parks. L. M. Kuhlberg und Sch. Je. Pressmann. R. Vesterberg. M. M. H. Evers. M. Eidermann und Z. Asimowa. J. T. Read und R. F. Maizé. I. St. Nielsen und C. G. Wolffbrandt. L. M. Paulsen. R. Tzucker und C. B. Jordan) 315

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Hinsberg. Edith Kroupa.

Literatur (H. Vogel. W. Rudolph) 148

Lipoide (B. Josephson und G. Jungner. J. G. Reinhold und D. W. Wilson. L. Cuny. Y. Abe. S. Kawaguchi. A. v. Christiani und V. Anger. O. Rosenheim. R. Ehrström. K. Täufel, H. Thaler und G. Widmann. E. Kirk. W. R. Bloor. H. H. Williams, B. N. Erickson, I. Avrin, S. S. Bernstein und I. G. Macy. G. Ellis und L. A. Maynard. R. N. Chopra und A. C. Roy. R. Feulgen und H. Grünberg. R. Feulgen und K. Imhäuser. C. A. Grau und V. Oliva. E. Epstein. H. Lieb) 149

Bestimmung von Cholesterin (F. Rappaport und H. Engelbergh. F. Rappaport und R. Klapholz. A. Jezler. E. M. Abrahamson. A. E. Sobel, I. J. Drekter und S. Natelson) . 238

Mikrobiologische Bestimmung von Riboflavin (E. E. Snell und F. M. Strong) 318

Die Empfindlichkeit der Zirkon-Fällung mit Phosphat und mit Phenylarsinsäure.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Reichsstelle für Bodenforschung, Zweigstelle Wien.

[Eingegangen am 17. März 1941.]

Über die Phosphatfällung des Zirkons sind mehrere Arbeiten veröffentlicht worden[1]), in welchen aber keine Angaben über die Empfindlichkeit dieser Reaktion zu finden sind[2]). Da diese Kenntnis jedoch für die Bestimmung von Spuren Zirkon, wie sie in der Gesteinsanalyse vorliegen, besonders wichtig ist, so wurden einige Versuche darüber ausgeführt unter Bedingungen, die dem praktischen Fall entsprechen.

Zur Verwendung gelangte eine Lösung von Zirkonsulfat mit einem Gehalt von 0,1 *mg* ZrO_2 in 1 *ccm*. Die Herstellung erfolgte aus Zirkonsulfat, dessen Gehalt an ZrO_2 durch starkes Glühen bis zur Konstanz ermittelt wurde. In einem größeren Volumen verdünnter Schwefelsäure (2%ig) wurde dann die entsprechende Menge Zirkonsulfat aufgelöst und von dieser Zirkon-Vorratslösung wurde die benötigte Anzahl Kubikzentimeter mit 2%iger Schwefelsäure verdünnt:

Je 50 *ccm* Schwefelsäure (2%ig), enthaltend 10,0; 5,0; 2,0 und 1,0 *ccm* Zirkon-Vorratslösung, also 1,0; 0,5; 0,2 und 0,1 *mg* ZrO_2, zeigten mit je 1 *ccm* Natriumphosphatlösung (10%ig) folgendes Verhalten:

---

[1]) Verzeichnis bei R. B. Moore, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, S. 283 (1927). — Siehe auch W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 753 (1929) und Mellor-Thompson, A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, S. 554/5. Letzte Veröffentlichungen: N. A. Tananaeff und Anna Wassiljewna Tananajewa, diese Ztschrft. **104**, 346 (1936); I. P. Alimarin, diese Ztschrft. **106**, 276 (1936). — [2]) Die in der Dissertation von H. Pape (Die quantitative Analyse von Zirkonium-Mineralien, Berlin, 1917, S. 32) enthaltenen Angaben nach W. Biltz und W. Mecklenburg, Ztschrft. f. angew. Chem. **25**, 2110 (1912), daß die Reaktion in 0,00025 m-Lösung (das sind 1,5 *mg* ZrO_2 in 50 *ccm*) unsicher wird, betreffen nur salz- oder salpetersaure Lösungen, nicht aber die hier wichtigen schwefelsauren. Auch die über die Löslichkeit des Zirkonphosphats vorhandenen Mitteilungen (Hillebrand-Lundell, S. 447, Anm. 14) sind nicht für unseren praktischen Fall verwendbar, weil sie sich nur auf salzsaure Lösungen und ohne Überschuß von Phosphat beziehen.

1,0 *mg* ZrO_2 gab schon nach $^1/_4$ Stde. eine auf dunklem Hintergrund merkliche Trübung, während $^1/_2$ *mg* nach 1 Stde. nur eine äußerst schwache Trübung erkennen ließ und noch kleinere Mengen sogar nach 3 Stdn. noch keine deutliche Trübung aufwiesen. In dieser Zeit hatte die Probe mit 1 *mg* schon einen Niederschlag abgesetzt.

Über Nacht hatte auch der Versuch mit $^1/_2$ *mg* ZrO_2 einen flockigen (besonders beim Umschwenken deutlichen) Niederschlag ergeben und auch die Lösung mit 0,2 *mg* zeigte beim langsamen Umrühren kleine Flöckchen auf dem Boden. Bei dem Versuch mit 0,1 *mg* ZrO_2 waren — wenn man vorsichtig umrührte — erst nach der dritten Nacht winzige Flöckchen zu beobachten, die erst nach weiterem 2- bis 3tägigen Stehen noch etwas deutlicher wurden.

0,1 *mg* ZrO_2 ist also in 50 *ccm* noch auffindbar (entsprechend 1 : 500000), doch genügt bei solchen minimalen Spuren das Stehenlassen während nur einer Nacht nicht.

Bezüglich der für die Fällung geeigneten Temperatur finden sich ganz entgegengesetzte Vorschriften: Die älteren Autoren (W. F. Hillebrand-H. S. Washington[1]) fällten in der Kälte, während neuere Forschungen ungefähr 50° C empfehlen[2]) und eine Angabe sogar Siedehitze vorschreibt[3]). Parallelversuche mit je 0,5 *mg* ZrO_2 in 50 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (2%ig) und mit je 1 *ccm* Natriumphosphatlösung (10%ig) bei Zimmertemperatur und bei 50° C ergaben folgendes: In der Wärme ist schon nach $^1/_4$ Stde. die Entstehung kleiner Flöckchen bemerkbar[4]) und nach $^1/_2$ Stde. sind schon deutlichere Flocken zusammengeballt, während die Probe bei gewöhnlicher Temperatur noch gar keine Trübung aufweist.

Über die dabei entstehende Frage, ob die Ausflockung in der Wärme vielleicht auch durch das öftere Umrühren mit dem Thermometer beschleunigt wurde, zeigten Nebenversuche, daß das gelegentliche Rühren allein in der Kälte wohl auch ausflockend wirkt, aber doch nicht so wie das Erwärmen.

Kürzere mäßige Erwärmung ist also günstig, langes oder starkes Erhitzen ist aber nicht zu raten wegen der rascheren Zersetzung des im praktischen Fall das Titan gelöst haltenden Wasserstoffperoxyds.

---

[1]) Siehe W. F. Hillebrand, Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, S. 141 (1910); H. S. Washington, Chem. Analysis of Rocks, S. 157 (1904). — [2]) Besonders G. E. F. Lundell und H. B. Knowles, diese Ztschrft. **66**, 59 (1925); Hillebrand, S. 174 (1919); Washington, S. 258 (1930). — [3]) Handb. f. d. Eisenhütten-Laboratorium, I. (Nichtmetallische Stoffe), S. 119. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1939). Doch haben Lundell und Knowles in der Hitze eine größere Löslichkeit beobachtet. — [4]) Allerdings nur bei sorgfältigster Beobachtung, wie sie nur der auch mikrochemisch Arbeitende gewohnt ist.

In neuerer Zeit wurde u. a. auch Phenylarsinsäure als sehr charakteristisches Reagens für Zirkon empfohlen[1]). Da über die Empfindlichkeit dieser Reaktion keine Angaben gefunden werden konnten, so wurden auch hierüber Versuche ausgeführt:

1,0 *mg* ZrO_2 in 50 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (2%ig) mit 2 *ccm* Phenylarsinsäurelösung (½%ig) nach den Literaturangaben zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen, gab auch nach mehreren Stunden noch keine Fällung; sogar nach 3tägigem Stehen war keine Spur einer Trübung sichtbar. 2 *mg* ZrO_2 in 100 *ccm* reagieren also nicht mehr.

10 *ccm* Zirkonlösung (= 1,0 *mg* ZrO_2) mit 10 *ccm* Schwefelsäure (2%ig) verdünnt und mit 2 *ccm* Phenylarsinsäurelösung versetzt, gaben keine Reaktion. Als bis nahe zum Sieden erhitzt wurde, entstand nach $^1/_4$ Stde. eine Trübung, die sich auch nach Beendigung des Erhitzens bald verstärkte und nach 2 Stdn. zu einer kleinflockigen Fällung führte; erst in einigen Stunden begann die Ausscheidung und über Nacht setzte sich der Niederschlag ab. 5 *mg* in 100 *ccm* geben also noch eine Fällung.

1 *mg* ZrO_2 in 10 *ccm* Lösung reagiert mit Phenylarsinsäure durch sofortige Trübung und rasche reichliche Ausfällung beim Erhitzen.

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt demnach bei 3—4 *mg* ZrO_2 in 100 *ccm*.

Phenylarsinsäure reagiert also viel weniger empfindlich mit Zirkon als Phosphat und ist deshalb in der Gesteinsanalyse zur Aufsuchung von Spuren Zirkon nicht geeignet.

Ein chlorometrisches Bestimmungsverfahren für l-Ascorbinsäure.

Von

H. Leonhardt und W. Moeser.

Aus dem Kontroll-Laboratorium der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt.

[Eingegangen 15. April 1941.]

Neben den auf der Reduktionswirkung gegenüber Farbstoffen beruhenden Bestimmungsmethoden der Ascorbinsäure, wie sie für biologisches Material in bevorzugter Weise in Betracht kommen, hat die jodometrische Titration ihren Platz behauptet. Wegen ihrer bequemen Ausführung mit ohnehin in jedem Laboratorium vorrätigen Reagenzien

[1]) A. C. Rice, H. C. Fogg und C. James, vgl. diese Ztschrft. **73**, 431 (1928); P. Klinger und O. Schliessmann, vgl. diese Ztschrft. **99**, 117 (1934); P. Klinger, vgl. diese Ztschrft. **113**, 214 (1938). W. Prodinger, Organische Fällungsmittel in d. quant. Analyse, 2. Aufl., S. 52 (1939). Die chemische Analyse Bd. XXXVII. Moore, a. a. O., S. 276.

wird sie überall da gern angewendet, wo eine Beeinträchtigung der Spezifität durch Nebenreaktionen nicht zu befürchten ist oder in Kauf genommen werden kann. Das gilt in erster Linie für die Wertbestimmung der reinen Ascorbinsäure und ihrer pharmazeutischen Zubereitungen.

In Untersuchungslaboratorien, wo laufend Bestimmungen mit Hilfe von 0,1 n-Jodlösung ausgeführt werden, wird es jedoch als störend empfunden, daß gegen Schluß der Titration die durch 1 Tropfen 0,1 n-Jodlösung hervorgerufene Blaufärbung nur sehr langsam verschwindet, so daß bei serienmäßigen Bestimmungen immerhin ein ins Gewicht fallender Zeitverlust die Folge ist. Hinzu kommt noch, daß eine Ersparnis an Jod, besonders seit Kriegsbeginn, als erwünscht anzusehen ist. Es wurde deshalb nach Methoden gesucht, die den Nachteil der langsamen Endpunktsermittlung nicht aufweisen und außerdem entweder ganz ohne Jod oder unter Jodersparnis zu arbeiten gestatten. Nachdem jüngst E. Schulek, J. Kovács und P. Rózsa[1]) über die bromatometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure berichtet hatten, sollen im folgenden unsere Versuche, die den Ersatz der jodometrischen Bestimmung bezweckten, kurz mitgeteilt werden.

Die Wahl fiel zuerst auf die cerimetrische Titration unter Benutzung des Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-Komplexes (Ferroin) als Redoxindikator, der sich wegen seiner guten Eigenschaften für oxydimetrische Titrationen vorzüglich eignet[2]). Wurde eine Lösung von 0,1 *g* l-Ascorbinsäure (genau gewogen) in 20 *ccm* Wasser mit 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,110—1,115) und mit 0,1 *ccm* $^1/_{40}$ m-Ferroinlösung versetzt und hierauf mit 0,1 n-Cerisulfatlösung bis zum Farbumschlag von Rotbraun nach Blaßblau titriert, so wurden, je nach der Titriergeschwindigkeit, um 0,5—2% zu hohe Werte gefunden, und zwar war der Fehler um so größer, je schneller titriert wurde. Offenbar findet also die Oxydation nicht, wie mit Jod, bei der entstandenen Dehydroascorbinsäure ihr Ende, sondern sie schreitet weiter fort. Tatsächlich hatte auch H. Süllmann[3]) schon vor einiger Zeit festgestellt, daß Cerisulfat unter bestimmten Bedingungen und bei Einwirkungszeiten bis zu 15 Min. unter wahrscheinlicher Bildung von l-Threonsäure aus 1 Mol. Ascorbinsäure 2 Mol. Kohlensäure abspaltet. Diese Beobachtungen boten wenig Aussichten für die Ausarbeitung eines gut reproduzierbaren cerimetrischen Bestimmungsverfahrens. Wir konnten schließlich auf diesbezügliche weitere Versuche um so eher verzichten, als sich in der von A. Noll[4]) in die Chlorometrie eingeführten

[1]) Diese Ztschrft. **121**, 17 (1941). — [2]) Eine Zusammenstellung cerimetrischer Methoden findet sich z. B. in der Schrift von E. Merck: „Der Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-Komplex und Cerisulfat in der maßanalytischen Praxis", 3. Aufl., Darmstadt 1938. — [3]) Enzymologia **5**, 326 (1938); durch Ber. ges. Physiologie **111**, 373 (1939) und Chem. Zentrbl. **110**, I, 4201 (1939). — [4]) Chem.-Ztg. **48**, 845 (1924); vgl. diese Ztschrft. **67**, 411 (1925/26).

Chloraminlösung[1]) eine in jeder Hinsicht, besonders auch in bezug auf die gute Titerbeständigkeit, befriedigende Meßflüssigkeit zur Bestimmung der l-Ascorbinsäure fand. Wie Jod, so bewirkt auch das aus der sauren Chloraminlösung freiwerdende Chlor nur eine Umwandlung der l-Ascorbinsäure in Dehydroascorbinsäure, so daß eine weitergehende Oxydation nicht zu befürchten ist.

Zur Gehaltsbestimmung von Ascorbinsäure hat sich die folgende Methode bewährt:

1 *g* l-Ascorbinsäure (genau gewogen) wird in einem Meßkölbchen von 100 *ccm* Inhalt in Wasser gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur Marke verdünnt. 10 *ccm* dieser Lösung werden mit 40 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Salzsäure (D 1,124—1,126) versetzt. Nach Zugabe eines Körnchens Kaliumjodid und Stärkelösung als Indikator wird mit 0,1 n-Chloraminlösung bis zur Blaufärbung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung entspricht 0,008806 *g* l-Ascorbinsäure.

Berücksichtigt man, daß für eine Titration ein Körnchen Kaliumjodid im Gewicht von nur wenigen Milligramm[2]) genügt, so wird erkennbar, daß das chlorometrische Verfahren hinsichtlich des Jodverbrauchs recht sparsam arbeitet. Nach den unten aufgeführten Beleganalysen werden chlorometrisch einwandfreie Ergebnisse erhalten, wobei die Titration mit 0,1 n-Chloraminlösung bis zum Ende der Umsetzung ohne merkliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, so daß auch das Ziel, die Bestimmung in kürzerer Zeit als die jodometrische ausführen zu können, erreicht worden ist. Selbstverständlich kann aber eine Übereinstimmung der auf jodometrischem und chlorometrischem Weg ermittelten Werte nur bei reiner Ascorbinsäure oder bei Anwesenheit von nur solchen Begleitstoffen erwartet werden, die mit Jod und Chlor entweder nicht oder in gleicher Weise reagieren.

Einwage Ascorbinsäure (100%ig) *g*	Gefunden *g*	Fehler %
0,1098	0,1096	— 0,18
0,0993	0,0992	— 0,1
0,1086	0,1083	— 0,28
0,1078	0,1078	± 0

[1]) Näheres über Herstellung der Chloraminlösung sowie über verschiedene Anwendungsmöglichkeiten enthält die Schrift von E. Merck: „Ausgewählte oxydimetrische Titrationen unter Ersatz oder Einsparung von Jod." Darmstadt 1941. — [2]) Je weniger Kaliumjodid angewendet wird, um so unvorbereiteter erfolgt der Umschlag, d. h. um so weniger ausgeprägt ist das allmähliche Verschwinden der Blaufärbung kurz vor dem Titrationsendpunkt.

Titrimetrische Bestimmung des freien Cyanids in Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Zink und Messing.

Von

Fritz Nölke.

Mitteilung aus dem Laboratorium des Wernerwerks Elektrochemie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt.

[Eingegangen am 8. Mai 1941.]

Die überaus verschiedenartige Wirksamkeit jeweiliger Konzentrationen freier Cyanide in galvanischen Bädern macht ein Verfahren zur einwandfreien Bestimmung des freien Cyanids notwendig. Unter freiem Cyanid ist das Kalium- und Natriumcyanid verstanden, das als solches ohne jede weitere chemische Bindung vorliegt.

Bei der Analyse kupfer- und zinkhaltiger Bäder ist es in manchen Laboratorien üblich, das gesamte Cyan, Kupfer und Zink zu bestimmen und daraus das freie Cyanid zu errechnen. Dieses Verfahren ist jedoch unbrauchbar, weil es die Erfassung des freien Cyanids nicht einmal annähernd ermöglicht. Zunächst ist die Berechnung des Gehaltes an Kaliumzinkcyanid und Kaliumkupfercyanid aus dem Cu- und Zn-Wert nicht möglich, weil diese Salze in verschiedener Form vorliegen können. Ferner zeigte es sich bei den Entwicklungsarbeiten zu dem im folgenden beschriebenen Verfahren, daß, wie man schon vermuten konnte, im Bad vorhandene Ätzalkalien mit einem Teil des ursprünglich im Cyankomplex gebundenen Zinks Zinkate bilden. Es liegt also nur ein Teil des Zinks als Kaliumzinkcyanid vor.

Unbrauchbar ist auch die Bestimmung des freien Cyanids durch Titration mit Silbernitrat. Das Silber treibt das Cyan aus seiner Verbindung mit Kupfer und Zink heraus, da es einen stärkeren Cyankomplex bildet als diese. Man titriert also auch gebundenes Cyan mit, was durch Titration von reinem Kaliumzinkcyanid mit Silbernitrat leicht nachzuweisen ist.

Auch E. Raub[1]) kommt nach Versuchen von J. Peters zu dem Schluß, daß keines der genannten Verfahren zur einwandfreien Bestimmung des freien Cyanids in Messing- und Zinkbädern geeignet ist.

Freies Cyanid gelangt ins Bad:

1. Durch das in den verwendeten Cyankomplexsalzen im Überschuß vorhandene Alkalicyanid, dessen Prozentsatz in verschiedenen Fabrikaten große Unterschiede zeigt.

---

[1]) Mitt. Forsch.-Inst. f. Edelmetalle an der staatl. höh. Fachschule Schwäbisch Gmünd Heft V, S. 1 (1941).

2. Durch chemische Reaktionen im Bad, vor allem zwischen Ätzalkali und Kaliumzinkcyanid nach der Gleichung:

$$K_2[Zn(CN)_4] + 4\,NaOH \longrightarrow 4\,NaCN + K_2ZnO_2 + 2\,H_2O.$$

Diese Reaktion geht jedoch nur teilweise vor sich (vgl. weiter unten).

3. Durch absichtlichen Zusatz von Alkalicyanid zum Bad.

Der Anteil des durch Reaktionen zwischen Natronlauge und Kaliumzinkcyanid ins Bad gelangenden freien Cyanids steigert sich mit der Menge der Natronlauge, mit der Dauer der Einwirkung und mit der Erhöhung der Temperatur, was mit Hilfe des vorliegenden Verfahrens nachgewiesen worden ist. Es läßt sich nach diesem Verfahren sehr rasch eine Versuchsreihe zur genauen Ermittlung dieser Zusammenhänge durchführen. Sehr einfach gestaltet sich auch die Bestimmung des freien Cyanids in den verwendeten Cyankomplexsalzen und des Cyanidgehaltes des bei weiterem Zusatz verwendeten Kalium- oder Natriumcyanids.

Grundlagen des Verfahrens.

Es wurde zunächst versucht, durch irgendein Metall das freie Cyanid zu binden. Da aber alle verwendeten Metalle stabilere Cyankomplexe bildeten als Zink und daher ebenso wie bei der Titration mit Silbernitrat auch das an Zink gebundene Cyan angegriffen wurde, konnte nur ein Salz des Zinks selbst zur Bindung des freien Cyanids benutzt werden.

E. Rupp[1]) wertete das Verhalten von Zinksalzlösungen gegen Kaliumcyanid zur cyanometrischen Zinkbestimmung aus, indem er eine eingestellte KCN-Lösung mit der zu untersuchenden zinkhaltigen Lösung titrierte. Der von ihm empfohlene Zusatz von Ammoniumchlorid zur besseren Erkennung des Titrationsendpunktes führte jedoch bei uns zu fehlerhaften Ergebnissen.

Unsere Versuche, KCN in Anwesenheit beliebiger Mengen $K_2[Zn(CN)_4]$ und $K_2[Cu(CN)_3]$ mit einer 0,1 m-$ZnSO_4$-Lösung zu titrieren, hatten guten Erfolg, wie aus Tab. I (S. 8) ersichtlich ist. Es wurden Lösungen von reinem $K_2[Zn(CN)_4]$ und $K_2[Cu(CN)_3]$ (Kahlbaum-Präparate) hergestellt und jeweils bestimmte Mengen KCN zugesetzt. Die Titrationen ergaben die gleichen Werte wie die Titration der reinen, wäßrigen Lösung von KCN. Es konnte auf 0,1 *ccm* genau titriert werden, was 2,5 *mg* KCN entspricht.

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$$4\,KCN + ZnSO_4 \longrightarrow K_2[Zn(CN)_4] + K_2SO_4.$$

Am Titrationsendpunkt tritt folgende Reaktion ein:

$$K_2[Zn(CN)_4] + ZnSO_4 \longrightarrow 2\,Zn(CN)_2 + K_2SO_4.$$

---

[1]) Chem.-Ztg. **34**, 121 (1910); vgl. diese Ztschrft. **49**, 611 (1910). — Vgl. auch A. Classen, Theorie und Praxis der Maßanalyse (1912).

Tabelle I.

$K_2[Zn(CN)_4]$ g	$K_2[Cu(CN)_3]$ g	Gegeben KCN g	Gefunden KCN g
—	—	0,06	0,06
—	—	2,00	2,01
10	—	0,06	0,06
—	10	0,06	0,059
5	5	1,00	1,02
10	10	2,50	2,49
5	15	2,50	2,48
15	5	0,01	0,01
20	10	0,02	0,018
10	20	1,00	1,03

Ergebnisse der direkten Titration von KCN neben $K_2[Zn(CN)_4]$ und $K_2[Cu(CN)_3]$ in reinen wäßrigen Lösungen mit 0,1 m-$ZnSO_4$-Lösung.

Es ist jetzt das Gleichgewicht:

$[Zn(CN)_4]'' + Zn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Zn(CN)_2$ durch die Zugabe von Zn-Ionen soweit zugunsten von $Zn(CN)_2$ verschoben, daß dessen Löslichkeitsprodukt erreicht ist, was durch eine bleibende Trübung von $Zn(CN)_2$ angezeigt wird. Der Titrationsendpunkt tritt also ein, wenn alles freie Cyanid in Kaliumzinkcyanid übergeführt ist.

Da bei der praktischen Durchführung der Analyse $BaCl_2$ zugesetzt wird, titriert man statt mit $ZnSO_4$- mit $ZnCl_2$-Lösung. Der Verbrauch an Zinksalzlösung bei der Titration von Alkalicyanid stimmt in Abwesenheit wie in Anwesenheit von $K_2[Zn(CN)_4]$ mit dem errechneten Wert überein.

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{260,4}{4\,KCN} + \underset{136,29}{ZnCl_2} \longrightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2\,KCl$$

Es wurden 30,0 *ccm* 0,1 m-KCN-Lösung (= 0,1953 *g* KCN) vorgelegt und 7,8 *ccm* einer, wie später beschrieben, neutralisierten $ZnCl_2$-Lösung verbraucht, die nach der elektrolytischen Bestimmung in 1000 *ccm* 6,23 *g* Zn und entsprechend 12,98 *g* $ZnCl_2$ enthielt.

Der theoretische Verbrauch an $ZnCl_2$ gegen 0,1953 *g* KCN beträgt:

$$\frac{136,29 \,.\, 0,1953}{260,4} = 0,1022\ g\ ZnCl_2.$$

Die verbrauchten 7,8 *ccm* der $ZnCl_2$-Lösung (12,98 *g* im Liter) enthalten die gleiche Menge: 0,102 *g* $ZnCl_2$.

Die Übereinstimmung des theoretischen Wertes mit dem experimentell ermittelten besagt, daß die Löslichkeit von $Zn(CN)_2$ in 100 *ccm* Lösung, wie sie bei der Durchführung der Titration zur Anwendung kommen, so klein ist, daß sich dadurch kein Fehler bemerkbar macht.

Es läßt sich durch direkte Titration mit $ZnCl_2$ sehr rasch das freie Cyanid in den verschiedenen Fabrikaten der Cyankomplexsalze bestimmen, Voraussetzung ist jedoch, daß keine Verunreinigungen von Ätzkali und Carbonat vorhanden sind. Diese Stoffe stören, weil sie von Zinksalz mittitriert werden, bzw. weil sich das am Endpunkt gebildete Zinkcyanid $[Zn(CN)_2]$ in ihnen löst. Es kann sich also der Endpunkt erst nach Umsetzung des gesamten Ätzalkalis und Carbonates einstellen.

Da diese störenden Stoffe auch in den Bädern vorhanden sind, müssen sie abgetrennt werden. Zu dieser Abtrennung müssen Substanzen verwendet werden, die wiederum nicht störend auf die Cyanverbindungen einwirken. Unsere Versuche ergaben, daß die Abtrennung von Ätzalkali und Carbonat sehr einfach und störungsfrei durch Zusatz von $BaCl_2$ und $MgCl_2$ möglich ist. Wie durch viele Versuche nachgewiesen worden ist, beeinflußt ein größerer Überschuß dieser Fällungsmittel weder die Cyanverbindungen noch die Titration.

Es wurde zunächst $BaCl_2$-Lösung zur Badprobe gegeben. Die Fällung von $BaCO_3$ erfolgte gleich nach dem Zusammengießen quantitativ. Ferner tritt jetzt eine teilweise Reaktion von $BaCl_2$ mit NaOH nach folgender Gleichung ein:

$$2\,NaOH + BaCl_2 \longrightarrow Ba(OH)_2 + 2\,NaCl.$$

Es sind nun im Bad $Ba(OH)_2$ und NaOH vorhanden. Die Hydroxyl-Ionen werden mit $MgCl_2$ als $Mg(OH)_2$ ausgefällt, wobei NaCl entsteht und $BaCl_2$ zurückgebildet wird. Diese Chloride sind von keinerlei störendem Einfluß. Ferner fällt durch das Magnesiumchlorid auch das nach der früher angeführten Gleichung im Bade gebildete Natriumzinkat; denn sobald die überschüssige Natronlauge entfernt und Metall im Überschuß vorhanden ist, fällt das Natriumzinkat in der Form von $Zn(OH)_2$ aus.

Diese Reaktionen bieten eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung des Bades.

Der gesamte, durch $BaCl_2$ und $MgCl_2$ gebildete Niederschlag wird zwar zum Zweck der Bestimmung des freien Cyanids abfiltriert und nicht weiter verwertet. Eine quantitative Untersuchung des Niederschlages kann jedoch zu wertvollen Erkenntnissen führen.

Durch Bestimmung des Magnesiums erfaßt man angenähert die freie Natronlauge, während die Bestimmung des Zinks den ungefähren Gehalt an Natriumzinkat im Bade ergibt. Wird nun noch das Gesamtcyan und das Gesamtzink im Bade bestimmt, so kann man außer dem freien Cyanid noch bestimmen bzw. errechnen: 1. freie Natronlauge,

2. Natriumzinkat, 3. das an Zn und Cu gebundene Cyan und 4. das an CN gebundene Zink und Kupfer. Mit welcher Genauigkeit diese Untersuchungen durchgeführt werden können, wäre noch zu prüfen.

Arbeitsgang der Bestimmung des freien Cyanids.

20 *ccm* des Bades werden in einen 200 *ccm* fassenden Meßkolben pipettiert. Man gibt 25 *ccm* $BaCl_2$-Lösung hinzu, schüttelt um, gibt 25 *ccm* $MgCl_2$-Lösung zu, schüttelt wiederum und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Nachdem man den Inhalt des Meßkolbens gut durchmischt hat, filtriert man durch ein Faltenfilter. 100 *ccm* des Filtrates werden mit einer etwa 0,1 m-$ZnCl_2$-Lösung (vgl. unten) am besten in einem 400 *ccm*-Becherglas (hohe Form) gegen einen dunklen Untergrund bis zur bleibenden Trübung titriert. Die Titration ist gleichmäßig, tropfenweise durchzuführen.

Titerstellung und Berechnung.

30 *ccm* einer genau 0,1 m-KCN-Lösung werden im 400 *ccm*-Becherglas mit 70 *ccm* Wasser verdünnt und mit der fertiggestellten $ZnCl_2$-Lösung bis zum Trübungspunkt titriert.

$$\text{Titer CN} = \frac{78{,}12}{\text{verbrauchte Kubikzentimeter } ZnCl_2\text{-Lösung}}.$$

Berechnung des Gehaltes an freiem Cyanid (an K oder Na gebundenes Cyanid):

$$\frac{\text{Titer . verbrauchte Kubikzentimeter } ZnCl_2\text{-Lösung}}{10} = g \text{ freies Cyanid i. L. (als CN berechnet).}$$

Bereitung der Lösungen.

1. Etwa 0,1 m-$ZnCl_2$-Lösung.

13,7 *g* wasserfreies Zinkchlorid werden in etwa 500 *ccm* Wasser gelöst. Der entstehende Niederschlag wird durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Salzsäure aufgelöst. Dann setzt man einige Tropfen Methylrot zu und titriert mit 0,1 n-Natronlauge bis genau zum Umschlag nach Gelb. Diese Titration ist sehr langsam und vorsichtig durchzuführen. Nun wird die Lösung durch ein Faltenfilter in einen 1000 *ccm* fassenden Meßkolben filtriert und bis zur Marke aufgefüllt.

2. 0,1 m-KCN-Lösung.

6,510 *g* festes Kaliumcyanid (zur Analyse) werden in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird im Meßkolben auf 1000 *ccm* verdünnt.

3. $BaCl_2$-Lösung.

200 *g* wasserfreies Bariumchlorid werden in Wasser gelöst; die Lösung wird auf 1 Liter aufgefüllt.

4. $MgCl_2$-Lösung.

200 *g* wasserfreies Magnesiumchlorid werden in Wasser gelöst; die Lösung wird auf 1 Liter aufgefüllt.

Tabelle II.

$K_2[Zn(CN)_4]$	$K_2[Cu(CN)_3]$	Na_2CO_3	NaOH	Gegeben freies Cyanid	Gefunden freies Cyanid
g i. L.	*g* i. L.	*g* i. L.	*g* i. L.	*g* i. L.	*g* i. L.
80	100	60	—	0,40	0,40
80	100	60	—	1,20	1,24
80	100	60	—	4,00	3,96
20	—	20	—	1,60	1,64
50	—	20	—	6,00	5,88
20	—	20	60	2,00	2,60
50	—	20	60	2,40	3,24
100	—	40	—	8,00	8,04
100	—	40	60	8,00	9,20
20	—	20	60	1,20	2,60
—	100	60	60	0,84	0,87
—	50	60	60	8,00	7,92
—	75	60	60	4,00	4,00

Ergebnisse der Titration von freiem Cyanid in alkalischen Messing- und Zinkbädern mit 0,1 m-$ZnCl_2$-Lösung nach Ausfällung von Ätzalkali und Carbonat.

Tabelle II bestätigt, daß der Gehalt an freiem Cyanid steigt, wenn NaOH vorhanden ist. Wie früher gesagt, handelt es sich hier um die Bildung von NaCN durch Zusammenwirken von Kaliumzinkcyanid und Natronlauge. Die Werte sind als CN-Werte berechnet, weil sowohl KCN als auch NaCN vorhanden ist. Wie die drei letzten Titrationen zeigen, tritt eine Steigerung des Gehaltes an freiem Cyanid durch Natronlauge bei Anwesenheit von Kaliumkupfercyanid allein nicht ein.

Zusammenfassung.

Es wurde ein titrimetrisches Verfahren beschrieben, durch das die Bestimmung des freien Cyanids in Verzinkungs- und Vermessingungsbädern rasch und einwandfrei ermöglicht wird. Die Titration erfolgt mit $ZnCl_2$-Lösung, nachdem Ätzalkali und Carbonat vorher mit

$$BaCl_2 + MgCl_2$$

entfernt sind. Das Verfahren ist in 10 Min. durchführbar und erreicht eine Genauigkeit von 0,2 bis 0,3 *g* KCN im Liter (0,08 bis 0,12 *g* CN im Liter).

Es wurde ferner auf die Möglichkeit der weiteren Kontrolle von alkalischen Zink- und Messingbädern hingewiesen, so auf die Bestimmung der freien Natronlauge und des im Bade gebildeten Zinkates.

Zur Kenntnis der Peroxydasen.

1. Ein neues colorimetrisches Bestimmungsverfahren mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol und l-Ascorbinsäure im Pulfrich-Photometer[1]).

Von

W. Diemair und H. Häusser.

Mitteilung aus dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie Frankfurt am Main.

[Eingegangen am 9. Mai 1941.]

Im Zellgeschehen kommt den Oxydationsenzymen, insbesondere den Peroxydasen, Oxydasen, Polyphenoloxydasen und Katalasen eine große Bedeutung zu; sie sind daher auch im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Gegenüber den Oxydasen ist für die Peroxydasen charakteristisch, daß sie ihre Substrate nicht mit Hilfe von Sauerstoff, sondern nur unter Mitwirkung von Wasserstoffperoxyd zu oxydieren vermögen. Da nun aber für die Peroxydasen als O_2-Acceptoren etwa die gleichen Stoffe in Frage kommen wie für die Oxydasen, so ist ihr Nachweis bisweilen sehr schwierig, insbesondere deshalb, weil z. B. in tierischen Stoffen die Anwesenheit von Hämoglobin, Cytochrom und anderen Häminverbindungen mit Peroxydasewirkung stören kann; bei pflanzlichen Materialien sind die Störungen durch Stoffe ähnlicher Art geringer.

In jüngster Zeit wurde den Peroxydasen und Oxydasen in bezug auf ihr Verhalten gegenüber l-Ascorbinsäure besondere Aufmerksamkeit geschenkt und ihre Einflußnahme auf die Pflanzenatmung verfolgt[2]), während sich in früheren Jahren insbesondere A. Bach und Mitarbeiter[3]), E. de Stoecklin[4]), H. v. Euler und I. Bolin[5]), N. T. Deleano[6]),

---

[1]) Die Arbeit wurde mit Mitteln des Forschungsdienstes, RAG „Landwirtschaftliche Gewerbeforschung" ausgeführt; es sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung bestens gedankt. — [2]) P. Lovett-Janison und J. Nelson, Journ. Americ. Chem. Soc. **62**, 1409 (1940); J. Spruyt, Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **24**, 571 (1940); R. Chakraborty und B. C. Guha, Indian Journ. med. Res. **24**, 839 (1937); Ramasarma G. B. Datta und N. S. Doctor, Enzymologia (Haag) **8**, 108 (1940); M. Ott, Angew. Chem. **54**, 176 (1941). Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von H. Theorell [Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B. **14**, 1 (1940)] über die reversible Spaltung einer Peroxydase aus Meerrettich und Rüben und eine Veröffentlichung von D. Matsukawa über Ascorbinsäure-Oxydase [Journ. of biochem. **32**, 265 (1940); vgl. J. Banga und A. Szent Györgyi, Ztschrft. physiol. Chem. **254**, 147 (1938), **255**, 70 (1938); J. Banga und E. Phillippot, Ztschrft. physiol. Chem. **258**, 147 (1939)]. — [3]) A. Bach und R. Chodat, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 600 (1903); A. Bach und J. Tscherniack, **41**, 2345 (1908); A. Bach, **47**, 2122 (1914); vgl. auch diese Ztschrft. **44**, 402 (1905). — [4]) Trav. de l'Inst. de Bot. **7**, 17 (1907). — [5]) Ztschrft. physiol. Chem. **61**, 72 (1909). — [6]) Biochem. Ztschrft. **19**, 266 (1909).

namentlich aber R. Willstätter und Mitarbeiter[1]) mit der Reindarstellung von Peroxydasen und deren Kinetik beschäftigten. Die gleichen Autoren legten auch Nachweis- und Bestimmungsverfahren fest, von welchen neben dem Verfahren von A. Bach[2]) und E. Abel[3]) die Überführung des Pyrogallols in Purpurogallin[4]), die spektrophotometrische Bestimmung des aus Malachitgrün entstehenden Leukomalachitgrüns[5]) und schließlich die Überführung von Guajacol in rotes Tetraguajacochinon[6]) zu erwähnen sind.

R. Willstätter und A. Stoll[7]) legten als Aktivitätswert für die Peroxydasen die Purpurogallinzahl (P. Z.) fest, die aussagt, wieviel Milligramm Purpurogallin von 1 *mg* Fermentmaterial unter bestimmten Versuchsbedingungen aus Pyrogallol gebildet werden. R. Kuhn, D. B. Hand und M. Florkin[8]) legten die Absorptionskurven der Peroxydasen und der reduzierten Peroxydasen von bekannter Purpurogallinzahl fest, und Ghislaine Bosson[9]) führte an Stelle der gewöhnlichen colorimetrischen Bestimmung der Purpurogallinzahl die stufenphotometrische Bestimmung ein.

Neben diesen Bestimmungsverfahren wurde in der Zwischenzeit noch eine Reihe Nachweisverfahren mit unterschiedlicher Brauchbarkeit entwickelt.

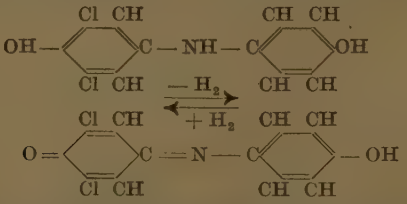
Bei der biologischen Bedeutung der Oxydasen im tierischen und pflanzlichen Zellgeschehen und damit im weiteren Sinne für die bei der Herstellung, Aufbereitung, Haltbarmachung und Lagerung biochemischer Materialien eintretenden Umsetzungen war es naheliegend, zu versuchen, die Ursachen und den Weg solcher Umsetzungen genauer zu verfolgen. Dies konnte nur mit Hilfe eines rasch durchführbaren Nachweis- und Bestimmungsverfahrens geschehen, um brauchbare Hinweise für die Reaktionsabläufe und ihre Beeinflussung bei der Gewinnung, Zubereitung, Verarbeitung von Nahrungsmitteln zu finden. Damit gelänge es, die zwangsläufig eintretenden Veränderungen in Abhängigkeit von den Oxydationsenzymen zu verfolgen und möglicherweise Wege zur Aus-

---

[1]) R. Willstätter und A. Stoll, Ann. der Chem. **416**, 21 (1918); R. Willstätter, **422**, 47 (1920/21); R. Willstätter und A. Pollinger, **430**, 269 (1922/23). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 3785 (1904); vgl. diese Ztschrft. **44**, 402 (1095). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **28**, 489 (1922). — [4]) A. Bach und R. Chodat, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 1342 und 2434 (1905); vgl. diese Ztschrft. **44**, 402 (1905). — [5]) E. v. Czyhlarz und O. v. Fürth, Hofmeisters Beiträge **10**, 358 (1907); R. Willstätter und H. Weber, Ann. der Chem. **449**, 175 (1926). — [6]) H. v. Euler und I. Bolin, a. a. O. W. Grimmer und W. Kleinau, Milchwirtschaftl. Forschg. **20**, 131 (1939); W. Grimmer und H. Engel, Milchwirtschaftl. Forschg. **10**, 273 (1930); W. Grimmer und M. Teitelbaum, **14**, 473 (1932). — [7]) Ann. der Chem. **416**, 21 (1917/18). — [8]) Ztschrft. physiol. Chem. **201**, 255 (1931); Naturwissensch. **19**, 771 (1931). — [9]) Arch. int. Physiol. **44**, 212 (1937).

schaltung der störenden Einflüsse zu finden, was im Hinblick auf eine erfolgreich betriebene Vorratspflege von großer Bedeutung sein dürfte.

Grundlagen und Ausarbeitung eines neuen Verfahrens. Die zeitraubende Überführung des Pyrogallols in Purpurogallin in biologischen Materialien, die beobachteten Schwankungen der Wirksamkeit bei einer größeren Anzahl von Lösungen und Präparaten, das Arbeiten in stark saurem Milieu beim Malachitgrün- und Jodwasserstoffverfahren, insbesondere aber die bisher unbeachtete Störung des Reaktionsablaufes durch die stark reduzierende l-Ascorbinsäure und andere Begleitsubstanzen (Glutathion, Cystein usw.) brachten bisher eine erhebliche Unsicherheit in die quantitative Bestimmung. Erschwerend war ferner der Umstand, daß die bisherigen Methoden nur bei Anwesenheit ziemlich reichlicher Mengen Peroxydasen sich bewährten. Bei der Bestimmung von Vitamin C nach J. Tillmans mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol konnte beobachtet werden, daß bei Zugabe geringer Mengen von Peroxydasen und Wasserstoffperoxyd zum Reaktionsgemisch spontan eine Bläuung eintritt; beim Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu reiner 2,6-Dichlorphenol-Indophenol-Lösung oder zu reiner l-Ascorbinsäurelösung bzw. zu einem Gemisch dieser beiden Lösungen bleibt die Bläuung aus. Auch eine reine Peroxydaselösung reagiert mit einer l-Ascorbinsäurelosung oder mit Wasserstoffperoxyd für sich nicht. Da erst nach Zugabe von Wasserstoffperoxyd zur Reaktionslösung: 2,6-Dichlorphenol-Indophenol + l-Ascorbinsäure + Peroxydase eine Blaufärbung eintritt, so haben wir es hier mit einer Peroxydasereaktion zu tun, bei der sich die Peroxydase an das Wasserstoffperoxyd anlagert und das peroxydisch gebundene aktive O-Atom auf den als Acceptor wirkenden Leukofarbstoff (gebildet aus 2,6-Dichlorphenol-Indophenol + l-Ascorbinsäure) überträgt und über zahlreiche Zwischen- und Nebenprodukte etwa folgendermaßen ablaufen kann:



Die intensive Färbung der 2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung und die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des sich bildenden Leukofarbstoffes ermöglichen einen sicheren Nachweis und eine eindeutige Bestimmung kleinster peroxydatischer Wirksamkeiten umsomehr, als die von R. Willstätter und H. Weber[1]) erwähnte Voraussetzung der Verwendung von nur reiner Leukobase hier weitestgehend erfüllt ist.

[1]) a. a. O.

Eine Unterbrechung der Reaktion mit nachfolgender Bestimmungsmöglichkeit des gebildeten Farbstoffs gelingt gut bei Anwendung von angesäuertem Äther, nicht aber durch Zugabe von Kaliumcyanid, von Säuren oder bei Temperatursteigerung.

Durch Ausschütteln der blaugefärbten Reaktionslösung mit angesäuertem Äther erhält man eine carminrote Farbstofflösung, deren Lichtdurchlässigkeit im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 gemessen und woraus in bekannter Weise der Extinktionskoeffizient ermittelt werden kann. Die Tabelle I und die Abb. 1 beweisen die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für reine 2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung.

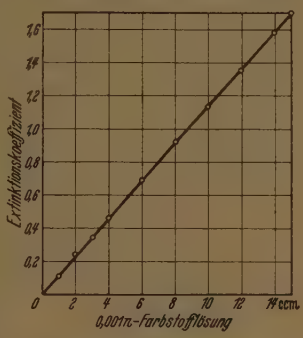


Abb. 1.
Eichkurve für 2,6-Dichlorphenol-Indophenol.

Tabelle I.

0,001 n-2,6-Dichlorphenol-Indophenol-Lösung *ccm*	d *cm*	D %	e
1,00	0,200	59,8	0,112
2,00	0,100	57,3	0,241
3,00	0,100	45,5	0,342
4,00	0,100	34,9	0,457
6,00	0,050	45,0	0,694
8,00	0,050	34,6	0,922
10,00	0,025	52,1	1,132
12,00	0,025	46,0	1,348
14,00	0,025	40,2	1,584
15,00	0,025	37,5	1,704

d = Dicke der Küvette, D = Lichtdurchlässigkeit, e = Extinktionskoeffizient.

Aus der Gleichung: $c_2 = \frac{c_1}{e_1} \cdot e_2$ läßt sich der ausgeschiedene Farbstoff und damit die wirksame Menge an Peroxydase leicht errechnen unter Beziehung auf den Farbstoffgehalt einer bekannten 2,6-Dichlorphenol-Indophenol-Lösung. In der Gleichung bedeuten: c_2 = gesuchte Konzentration, c_1 = bekannte Konzentration, e_1 = Extinktionskoeffizient einer bekannten Lösung, e_2 = Extinktionskoeffizient der unbekannten Lösung bei gleicher Filterschicht; $\frac{c_1}{e_1} = k$ und errechnet sich

im Mittel zu 8,76 (siehe Tab. I, S. 15). Durch Multiplikation des ermittelten Extinktionskoeffizienten der unbekannten Lösung mit diesem Faktor ergibt sich die Anzahl Kubikzentimeter 0,001 n-2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung in 50 *ccm* Ätherlösung.

Der Einfluß von Wasserstoffperoxyd, des p_H-Wertes und der Temperatur auf den Reaktionsablauf. Zur Festlegung einer genauen Arbeitsvorschrift war es notwendig, den Einfluß der Wasserstoffperoxyd-Konzentration und des Säuregrades festzulegen. Zu diesem Zweck wurde 0,1 *ccm* einer Peroxydaselösung (Rohperoxydase, hergestellt aus Weißen Rüben) mit je 2 *ccm* Wasserstoffperoxydlösung verschiedener

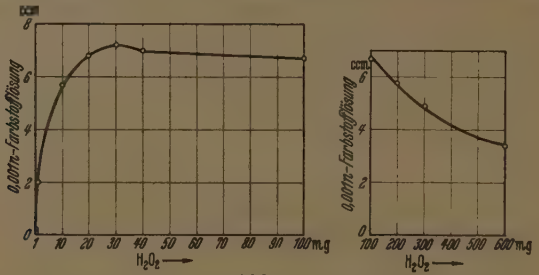


Abb. 2.
Der Einfluß von H_2O_2 auf die Farbstoffausscheidung.

Konzentration versetzt, und dazu eine 0,05%ige essigsaure l-Ascorbinsäurelösung gegeben, die mit 0,001 n-2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung bis zur bestehenden mausgrauen Färbung austitriert worden war. Die Tabelle II und die Abb. 2 bestätigen die von R. Willstätter und

Tabelle II.
Der Einfluß von Wasserstoffperoxyd auf die Farbstoffausscheidung.

H_2O_2 *mg*	d *cm*	D %	e	F *ccm*
0,10	0,100	82,0	0,086	0,75
1,00	0,100	59,1	0,229	2,00
10,00	0,100	22,3	0,654	5,72
20,00	0,100	16,4	0,785	6,87
30,00	0,100	15,0	0,824	7,20
40,00	0,100	15,7	0,804	7,00
100,00	0,100	17,2	0,765	6,70
200,00	0,100	21,5	0,668	5,85
300,00	0,100	27,5	0,561	4,90
600,00	0,100	40,8	0,390	3,40

d = Dicke der Küvette, D = Lichtdurchlässigkeit,
e = Extinktionskoeffizient, F = ausgeschiedene Farbstoffmenge.

H. Weber gemachte Beobachtung, wonach Wasserstoffperoxyd die Peroxydase nicht zerstört, sondern ihre Wirksamkeit nur hemmt. Diese Hemmung tritt aber erst bei höheren Wasserstoffperoxyd-Konzentrationen auf. Die Einflußnahme des p_H-Wertes bei konstanter Temperatur von 20^0 C und bei gleichbleibender Wasserstoffperoxyd-Konzentration belegen die Tabelle III und die Abb. 3; hier erfolgte die p_H-Bestimmung elektrometrisch mit Hilfe der Chinhydronelektrode und die Einstellung des Säuregrades mit Natriumacetat-Essigsäure- bzw. mit dem Phosphatpuffer nach S. P. L. Sørensen[1]). Es fällt bei diesen Versuchen (Tabelle III) die maximale Farbstoffausscheidung und damit das Optimum der Peroxydasewirksamkeit beim p_H-Wert 6,0, also in ganz schwach saurem Milieu, auf, was um so bemerkenswerter ist, als R. Willstätter und H. Weber das Optimum der peroxydatischen Wirksamkeit mit der Malachitgrünmethode nicht ermitteln konnten.

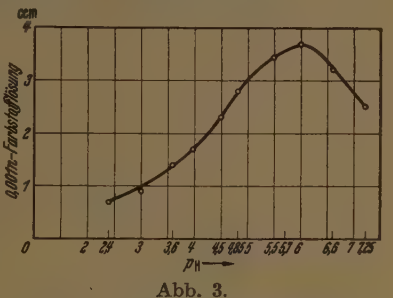


Abb. 3.
Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Farbstoffausscheidung.

Tabelle III.

Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Farbstoffausscheidung.

p_H-Wert	d *cm*	D %	e	F *ccm*
2,4	0,200	68,0	0,084	0,735
3,0	0,200	62,1	0,103	0,890
3,6	0,200	48,2	0,158	1,380
4,0	0,200	40,9	0,194	1,700
4,5	0,200	29,7	0,264	2,310
4,8	0,100	47,3	0,325	2,840
5,5	0,100	40,3	0,395	3,460
5,7	0,100	37,8	0,423	3,700
6,0	0,100	35,2	0,454	3,970
6,6	0,100	42,7	0,370	3,240
7,3	0,100	52,0	0,284	2,480

[1]) Biochem. Ztschrft. **21**, 131 (1909); siehe auch L. Michaelis, Praktikum der physikalischen Chemie, 3. Aufl., Verlag von J. Springer, Berlin 1926.

Bei der Prüfung des Temperatureinflusses (Tabelle IV, Abb. 4) zeigt sich eine stetige Zunahme der Peroxydasewirksamkeit bis etwa 36° C, die allmählich bei 40° C abzusinken beginnt.

Tabelle IV.

Der Einfluß der Temperatur auf die Farbstoffausscheidung.

Temperatur ° C	d *cm*	D %	e	F *ccm*
5	0,200	61,5	0,108	0,945
13	0,200	51,9	0,143	1,250
20	0,200	39,3	0,204	1,780
28	0,200	22,8	0,321	2,820
36	0,100	34,5	0,462	4,040
40	0,100	36,8	0,434	3,800
45	0,100	39,8	0,400	3,500

An Hand der hier mitgeteilten Ergebnisse wurde folgende Arbeitsvorschrift entwickelt:

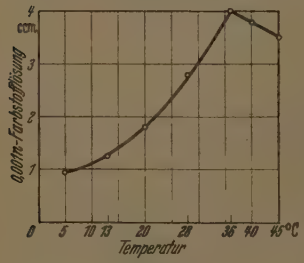


Abb. 4.
Der Einfluß der Temperatur auf die Farbstoffausscheidung.

Arbeitsgang. Benötigt werden folgende Lösungen:

1. 0,05%ige l-Ascorbinsäurelösung, hergestellt durch Auflösen einer Tablette Cebion (E. Merck-Darmstadt), unter Hinzufügen von 1 *ccm* einer 20%igen Essigsäurelösung, in 100 *ccm* Wasser,

2. 0,001 n-2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung,

Abb. 5.
Scheidetrichter. Größenverhältnis 1:2.

3. 0,5%ige Wasserstoffperoxydlösung, genau eingestellt (Perhydrol-Merck),

4. eine gesättigte Natriumacetatlösung (E. Merck-Darmstadt, pro analysi),

5. Äther (doppelt destilliert), dem auf 100 *ccm* 0,1 *ccm* 20%ige Essigsäure zugesetzt ist.

In einen 100 *ccm* fassenden Scheidetrichter (s. Abb. 5) werden 4 *ccm* 0,05%ige Ascorbinsäurelösung gegeben; dazu fügt man 0,5 *ccm* gesättigte Natriumacetatlösung und titriert die Ascorbinsäurelösung mit 0,001 n-2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung bis zum Auftreten des mausgrauen

Farbtons. Es empfiehlt sich, die Titration bei einer Tageslichtlampe im Titrierkasten[1]) vorzunehmen, damit ein stets gleichmäßiger Umschlagsfarbton erhalten wird. Dazu gibt man die gleichfalls bis zum Auftreten des schmutziggrauen Farbtons mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenollösung austitrierte Peroxydaselösung, füllt auf 50 *ccm* im Meßkölbchen mit Wasser auf und versetzt die Lösung nach kräftigem Umschwenken mit 2 *ccm* 0,5%igem Wasserstoffperoxyd. Nach 30 Sek. (mit Stoppuhr gemessen) wird das Reaktionsgemisch mit 50 *ccm* Äther überschichtet und nach weiteren 7 Sek. (diese Zeit ist zum Zugeben des Äthers und zum Bereitstellen des Scheidetrichters notwendig) kräftig durchgeschüttelt, bis der gesamte Farbstoff in Äther gelöst ist. Die ätherische Farbstofflösung wird in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen gebracht und hier auf 50 *ccm* ergänzt. Die Messung wird im Stufenphotometer mit Filter S 53 in bekannter Weise vorgenommen und aus je sechs Ablesungen der Mittelwert gezogen. Aus der ermittelten Ablesung wird durch Multiplikation mit dem Faktor 8,76 die ausgeschiedene Farbstoffmenge errechnet. Als Vergleichslösung dient eine reine Ätherlösung, die mit Essigsäure angesäuert ist. Bei stark oxydasehaltigen Lösungen muß ein Blindversuch angestellt werden. Die absolute peroxydatische Wirksamkeit wird dann nach Abzug des ermittelten Blindwertes von der gemessenen Farbstoffmenge ermittelt und kann als „Farbstoffzahl" (F. Z.) angegeben werden.

Als Beispiel für die Eignung des Verfahrens seien die Tabellen V und VI aufgeführt, die aussagen, daß bei einer Farbstoffrückbildung bis zu 7 *ccm* die Menge des Farbstoffes proportional zur Peroxydasewirksamkeit geht; dann verlangsamt sich der Umsatz, was in Anbetracht des komplizierten Reaktionsverlaufs, wie auch R. Willstätter und

Tabelle V.

Peroxydasegehalt von Dickwurz- und Kartoffelpreßsäften.

Saftmenge *ccm*	Dickwurz F. Z.	Kartoffel F. Z.
0,01	0,8	1,2
0,02	1,7	2,2
0,03	2,4	3,0
0,04	3,3	4,0
0,05	—	5,2
0,06	5,0	—

Tabelle VI.

Peroxydasegehalt von Apfelsaft.

Saftmenge *ccm*	Apfelsaft F. Z.
2,0	1,20
4,0	2,55
6,0	3,60
8,0	4,90
9,0	5,60
10,0	6,44

F. Z. = Farbstoffzahl in *ccm*.

[1]) J. Reisner, Inaugural-Dissertation, München 1939.

H. Heiss[1]) beobachten konnten, und infolge der teils hemmenden Wirkung des Wasserstoffperoxyds oder aber infolge verschiedener Konzentrationsverhältnisse durchaus möglich erscheint.

Die Überprüfung verschiedener Preßsäfte auf ihren Peroxydasegehalt.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurde eine Reihe von Gemüse- und Obstpreßsäften auf ihren Gehalt an Peroxydase untersucht, und zwar: Dickwurz, Kartoffeln, Weiße Rüben und Äpfel. Die Herstellung der Preßsäfte erfolgte in der Weise, daß das Ausgangsmaterial nach der Reinigung geschält, auf einer Glasreibe verrieben und der erhaltene Brei auf einer Porzellanpresse abgepreßt, hierauf zentrifugiert und dann in einem verschlossenen Erlenmeyerkölbchen in einer Eis-Kochsalz-Mischung aufbewahrt wurde.

Reindarstellung von Peroxydase.

In Anlehnung an die Untersuchungen von R. Willstätter und A. Stoll[2]) sowie von A. Bach und J. Tscherniack[3]) wurde die Gewinnung reiner Peroxydase aus Weißen Rüben versucht, nachdem Preßsäfte daraus im Vorversuch eine recht beachtliche peroxydatische Wirksamkeit gezeigt hatten. Zu diesem Zweck wurden 5 *kg* Rüben mit einem Messer aus nicht rostendem Stahl geschält und in kleine Stücke zerschnitten, die auf einer Holzspindelpresse abgepreßt wurden. Die anfallenden 2 *l* Preßsaft werden mit 1 *l* 96%igem Alkohol versetzt, zur Ausscheidung der Schleimstoffe über Nacht im Kühlschrank stehengelassen und dann rasch durch eine Glasfilternutsche filtriert. Nach vorsichtigem Einengen des alkoholischen Filtrates im Vakuum (Temperatur im Destillationskolben 27° C) auf etwa 300 *ccm* wird das Konzentrat mit 2,5 *l* 96%igem Alkohol versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Der ausgeschiedene Niederschlag (Rohperoxydase) wird abgeschleudert und der Alkohol in einer Porzellanschale im Vakuumexsiccator verdunstet. Der Rückstand wird wieder in 300 *ccm* Wasser gelöst und die Lösung mit 1,5 *l* Alkohol gefällt. Die ausgeschiedene Rohperoxydase wird abgeschleudert und im Vakuumexsiccator schonend getrocknet; die Ausbeute beträgt 10,0 *g* Rohprodukt. Das Rohprodukt wird mit etwa 80 *ccm* Wasser in einer Reibschale angeteigt, die erhaltene trübe Flüssigkeit 24 Stdn. lang in einer Pergamenthülse gegen fließendes Wasser dialysiert und hierauf im Vakuum bei 27° C schonend auf etwa 80 *ccm* eingeengt und mit 400 *ccm* absolutem Alkohol gefällt; die Ausbeute betrug 1,73 *g*.

Dieses Rohprodukt gab eine Purpurogallinzahl (P. Z.) von 29,5, zeigte also noch eine recht schwache peroxydatische Wirksamkeit. Zur

[1]) Ann. der Chem. **433**, 17 (1923). — [2]) a. a. O. — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 2345 (1908).

weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in Wasser gelöst (0,5 *g* in 1000 *ccm*) und wiederholt an Kaolin und dann an nach Willstätter frisch bereitetes Aluminiumhydroxyd adsorbiert und mit kohlensäurehaltigem Wasser eluiert. Das Eluat wird wieder mit absolutem Alkohol gefällt, wobei dann eine reine Peroxydase gewonnen werden kann, die nach dem Trocknen im Vakuum ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Pulver darstellt; die Ausbeute betrug 7—10 *mg*.

5 *mg* wurden in 100 *ccm* Wasser gelöst und davon je 10 *ccm* auf 100 *ccm* verdünnt; diese Lösung wurde auf ihre peroxydatische Wirksamkeit durch Ermittlung der P. Z. geprüft. Gefunden wurde eine P. Z. = 244,5 und eine absolute Farbstoffausscheidung (F. Z.) = 5,6 *ccm* 0,001 n-2,6-Dichlorphenol-Indophenol-Lösung für 1 γ. Daraus würde sich zwischen Farbstoffzahl (F. Z.) und Purpurogallinzahl (P. Z.) eine Verhältniszahl von 23:1 errechnen; eine gereinigte Peroxydase mit einer hohen Aktivität und einer P. Z. von 3000 entspräche demnach in ihrer Wirksamkeit einer F. Z. = 69000. 1 *mg* Peroxydase (mit der P. Z. = 3000) entspräche 69000 *ccm* Farbstofflösung, d. h. 1 *ccm* Farbstofflösung entspräche 0,0145 γ Peroxydase. Wenn auch eine Peroxydase mit der P. Z. = 3000 noch nicht als absolut reine Peroxydase angesprochen werden kann, so ist ihr Aktivitätsgrad immerhin ein sehr hoher, sodaß es naheliegend war, diese Zahl mit als Maßstab für die Bestimmung der Peroxydasekonzentration in den nachfolgenden Untersuchungen heranzuziehen.

Verhalten der Rübenperoxydase gegen Hitze, Kaliumcyanid und Tannin.

Es wurde das Verhalten der Rübenperoxydase beim Erhitzen einer eingehenden Beobachtung unterzogen, nachdem über die Abtötungstemperatur von Peroxydasen nur ziemlich lückenhafte Angaben vorlagen. W. Grimmer und Mitarbeiter[1]) beschäftigten sich in umfangreichen Untersuchungen mit der Milchperoxydase und ihrer Vernichtungstemperatur. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde so vorgegangen, daß je 2 *ccm* der Peroxydaselösung vorsichtig, ohne die Innenwand zu benetzen, in das Reagensglas eingefüllt wurden; das Reagensglas wurde so in ein Wasserbad getaucht, daß $^3/_4$ des Glases sich im Wasser befanden. Das Reagensglas, in das ein Thermometer eingetaucht wurde, wurde bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur 5 Min. lang hin und her bewegt und hierauf sofort in Eiswasser auf 18—20° abgekühlt. Die Zeit bis zum Erreichen der Temperatur wurde ebenso wie die Vorwärmzeit mit der Stoppuhr gemessen und betrug 30 Sek. bis zu Temperaturen von 60°, 45 Sek. bis zu Temperaturen von 60—100° C. Unmittelbar nach der Abkühlung erfolgte die Bestimmung der peroxydatischen Wirksamkeit.

[1]) a. a. O.

Tabelle VII.

Verhalten der reinen Rübenperoxydase (Kartoffelpreßsaft) gegen Hitze.

Temperatur ° C	Rübenperoxydase: Angewendete Menge *ccm*	Rübenperoxydase: F. Z.	Kartoffelpreßsaft: Angewendete Menge *ccm*	Kartoffelpreßsaft: F. Z.
20	0,10	4,90	0,10	6,40
30	0,10	4,90	0,10	6,30
40	0,10	4,90	0,10	6,40
50	0,10	4,80	0,10	5,80
60	0,10	4,30	0,10	4,60
70	0,10	1,80	0,10	3,10
80	0,10	1,20	0,10	0,50
85	—	—	0,10	0,15
90	0,10	0,60	0,10	0,00
100	0,10	0,60	—	—

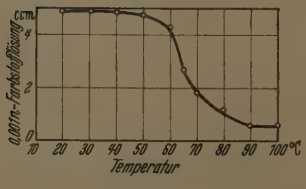


Abb. 6.
Verhalten der reinen Rübenperoxydase gegen Hitze.

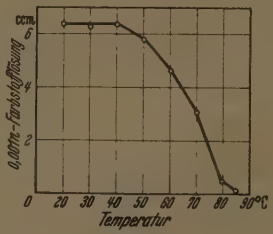


Abb. 7.
Verhalten von Kartoffelpreßsaft gegen Hitze.

Bei beiden Versuchsreihen kann ein deutlicher Abfall der peroxydatischen Wirksamkeit schon nach 5 Min. bei 50° C und ein steiler Abfall bei 70° C festgestellt werden. Weiterhin läßt aber die reine Peroxydaselösung selbst bei 100° C noch eine schwache Wirksamkeit erkennen, die erst bei 15 Min. langem Kochen vollständig zerstört wird; bei Kartoffelpreßsaft tritt schon bei 85° C eine weitgehende Zerstörung der Peroxydase ein, bei 100° C ist das Ferment vollständig vernichtet.

Es wurde auch noch der Einfluß von Kaliumcyanid und Tannin auf die peroxydatische Wirksamkeit untersucht, nachdem H. Wieland und H. Sutter[1]) gezeigt hatten, daß die katalytische Wirksamkeit der Peroxydasen schon durch 0,000005 m-HCN-Lösung (0,135 *mg* HCN) um

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1060 (1928).

etwa die Hälfte vermindert wird. Aus der nachfolgenden Versuchsreihe geht hervor, daß schon bei Konzentrationen von 10 γ KCN eine Verminderung der peroxydatischen Wirksamkeit auf $^1/_3$ des Anfangswertes eintritt, die dann allmählich selbst bei einer Steigerung der KCN-Mengen auf das Vier-, Fünf- und Zehnfache bei einem bestimmten Wirkungsbereich stehen bleibt, ohne daß vollständige Vernichtung des Fermentes eintritt; die Hemmung war irreversibel; aus einer anderen Versuchsreihe ergibt sich in guter Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen dieselbe Wirkung für Tanninlösungen, nur mit dem Unterschied, daß die Hemmung durch Kaliumcyanid etwa 1000mal so groß wie diejenige durch Tannin ist.

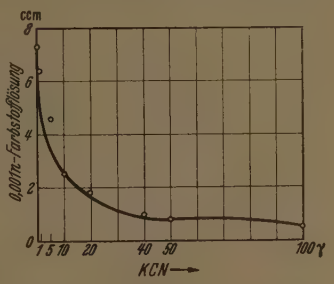


Abb. 8.
Verhalten der reinen Rübenperoxydase gegen KCN.

Tabelle VIII.
Verhalten der reinen Rübenperoxydase gegen KCN und Tannin.
Angewendete Menge Rübenperoxydase = 0,10 *ccm*.

Kaliumcyanidlösung (0,001%ig) *ccm*	F. Z.	Tanninlösung %-Gehalt*)	F. Z.
0,00	7,30	0,00	7,30
0,10	6,40	0,10	5,80
0,50	4,60	0,50	3,40
1,00	2,50	1,00	2,50
2,00	1,80	2,00	1,60
4,00	1,00	—	—
5,00	0,80	5,00	0,70
10,00	0,50	10,00	0,50

*) Von der Tanninlösung wurde jeweils 1 *ccm* angewendet.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein neues colorimetrisches Bestimmungsverfahren für Peroxydasen mit l-Ascorbinsäure und 2,6-Dichlorphenol-Indophenol im Pulfrich-Photometer beschrieben. Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des Leukofarbstoffes und die kräftige Färbung des 2,6-Dichlorphenol-Indophenols ermöglichen einen sicheren Nachweis und eine eindeutige Bestimmung kleinster oxydatischer Wirksamkeiten. Die für eine sichere Bestimmung erforderliche Voraussetzung, nämlich die Gegenwart einer reinen Leukobase, wird weitestgehend erfüllt.

2. Als Maß für die Konzentration der Peroxydasen wird die Farbstoffzahl (F. Z.) angegeben, nämlich die von einer bestimmten Menge Fermentmaterial ausgeschiedene Farbstoffmenge (abzüglich des Blindwertes). Die F. Z. kann in Beziehung zu der Purpurogallinzahl (P. Z.) gebracht werden. Bei einer reinen Peroxydaselösung (Weiße Rüben) wurde eine Verhältniszahl von 23:1 zwischen der F. Z. und der P. Z. ermittelt; demnach entspräche 1 *mg* Peroxydase (mit einer P. Z. $\doteq$ 3000) 69000 *ccm* Farbstofflösung, das ist für 1 *ccm* Farbstofflösung $= 0{,}0145\ \gamma$ Peroxydase. Diese Ergebnisse sprechen für die große Empfindlichkeit der Reaktion.

3. Es wurde die Reindarstellung von Peroxydase aus Weißen Rüben durch wiederholte Adsorption an Kaolin und Aluminiumhydroxyd und Elution mit kohlensäurehaltigem Wasser beschrieben.

4. Was den Einfluß der Temperatur auf reine Peroxydase betrifft, so deuten die Untersuchungsergebnisse darauf hin, daß schon nach 5 Min. bei 50° C ein deutlicher Abfall der peroxydatischen Wirksamkeit eintritt, der bei 70° C noch stärker wird.

5. Die Peroxydasewirkung wird durch KCN und Tannin deutlich gehemmt, wobei die Hemmung durch KCN etwa 1000mal so groß wie diejenige durch Tannin ist.

6. In einer folgenden Mitteilung wird über die Peroxydasewirkung verschiedener tierischer und pflanzlicher Materialien, insbesondere über deren Einfluß bei der Aufbereitung, Verarbeitung, Haltbarmachung (Kühlen, Gefrieren mit und ohne Schutzgas, Trocknen usw.) und Lagerung berichtet werden.

Gravimetrische und volumetrische Methode zur Bestimmung des Anilins in Diphenylamin.

Von

Otto Schretter.

[Eingegangen am 17. Januar 1941.]

Anilin bestimmt man gewöhnlich nach der bekannten volumetrischen Methode, bei der man das Anilin in Tribromanilin überführt. Über diese Methode ist an dieser Stelle schon berichtet worden[1]). Analog kann auch das Diphenylamin bestimmt werden, indem man es in Tetrabromdiphenylamin überführt. Liegt ein Gemisch beider Substanzen vor, so kann diese Methode nicht zur Anwendung gelangen, da beide Verbindungen einander sehr ähnlich sind und in derselben Weise reagieren. Zur Analyse solcher Gemische muß man daher außer der Summe beider Bestandteile auch den Gehalt an einer Komponente bestimmen.

[1]) A. V. Pamfilov, diese Ztschrft. **69**, 288 (1926).

Zu diesem Zweck empfehle ich folgendes Verfahren, das für die Industrie von Wert sein kann, da es nicht nur leicht, sondern auch schnell zu sehr guten Ergebnissen führt. Ich fand nach vielen Versuchen, daß Oxalsäure mit Anilin reagiert, nicht aber mit Diphenylamin. Auf diese Weise kann Anilin neben Diphenylamin bestimmt werden.

Bekanntlich gibt Oxalsäure unter normalen Verhältnissen mit Anilin folgende Verbindungen[1]):

1. Neutrales Anilinoxalat ($2\,C_6H_7N\,.\,C_2H_2O_4$), das in Form trikliner Säulen vom Schmelzpunkt 174—175° C krystallisiert, die in Wasser gut, in absolutem Alkohol schwer löslich, in absolutem Äther unlöslich sind.

2. Saures Anilinoxalat ($C_6H_7N\,.\,C_2H_2O_4$), dessen Schmelzpunkt 163° C ist und das in Wasser schwer löslich, in Alkohol sehr wenig löslich, in absolutem Äther aber unlöslich ist.

Nach meinen Untersuchungen gibt das Diphenylamin unter normalen Verhältnissen mit Oxalsäure keine Reaktion.

Die angegebenen Umsetzungen bieten für die weitere Untersuchung folgende Vorteile:

1. Das in absolutem Äther unlösliche Anilinoxalat kann aus ätherischer Lösung gefällt werden, wobei das Diphenylamin nicht reagiert.

2. Die Reaktion ist ziemlich empfindlich. Mit wasserfreier Oxalsäure in absolutem Äther beträgt die Grenzkonzentration 1:10000.

3. Beide Komponenten lösen sich gut in Äther.

4. Das gefällte Oxalat kann gravimetrisch oder in wäßriger Lösung volumetrisch bestimmt werden.

a) Gravimetrische Methode.

Erforderliche Reagenzien.

1. Absoluter Äther.

2. Eine gesättigte Lösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Äther (100 Teile absoluter Äther lösen 2,359 *g* wasserfreie Oxalsäure).

Ausführung der Bestimmung.

Eine gewogene Menge des Gemisches wird in einem Becherglas von 300 *ccm* Inhalt in 50—80 *ccm* absolutem Äther gelöst. Etwa vorhandene mechanische Verunreinigungen, die vorhanden sein können, müssen abfiltriert werden.

Mit einem Überschuß an ätherischer Oxalsäurelösung fällt man das Anilin aus der Lösung aus, erhitzt zum Sieden, läßt 15—20 Min. stehen und filtriert dann den krystallinischen Niederschlag in einen gewogenen Goochtiegel (oder Glasfilternutsche) unter Saugen. Becherglas und Tiegel müssen sorgfältig mit absolutem Äther gewaschen werden.

[1]) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., XII, System-Nr. 1598, S. 118.

Nach dem Absaugen wird der Äther im Trockenschrank verdampft. Man läßt den Tiegel 30 Min. im Exsiccator stehen und bringt ihn dann zur Wägung. Die Gewichtsdifferenz multipliziert man mit dem Faktor 0,5336, berechnet sie auf 100 Gewichtsteile und erhält so den Prozentgehalt an Anilin. Der Rest von 100 ist dann Diphenylamin einschließlich etwaiger Verunreinigungen.

Das Verfahren weist folgende Nachteile auf:

1. Es werden wasserfreie Reagenzien benötigt.
2. Gegebenenfalls muß nochmals filtriert werden.
3. Es ist schwierig, den Niederschlag quantitativ in den Gooch-tiegel zu bringen.
4. Sind nur geringe Mengen zu bestimmen, so entstehen relativ große Fehler.

Darum empfehle ich mehr die volumetrische Methode.

b) Volumetrische Methode.

Erforderliche Reagenzien.

1. Absoluter Äther.
2. Eine ätherische Lösung von krystallwasserhaltiger Oxalsäure (100 Teile absoluten Äthers lösen 1,47 *g* krystallwasserhaltige Oxalsäure).
3. Eine eingestellte Lösung von Kaliumbromat-Kaliumbromid.
4. Eine eingestellte Lösung von Natriumthiosulfat.
5. Konzentrierte oder 4 n-Salzsäure.
6. Eine 10%ige Kaliumjodidlösung.
7. Eine 0,2%ige Stärkelösung als Indikator.

Ausführung der Bestimmung.

Wie beim gravimetrischen Verfahren fällt man auch in diesem Fall das Anilin aus der ätherischen Lösung als Oxalat, kocht auf und läßt dann stehen. Das Abfiltrieren des Niederschlages erfolgt in derselben Weise wie bei dem gravimetrischen Verfahren.

Das Becherglas spült man mit der ätherischen Oxalsäurelösung aus und wäscht den Goochtiegel oder die Glasfilternutsche damit aus, sodaß der Niederschlag frei von Diphenylamin ist. Der zurückgebliebene Niederschlag braucht in diesem Fall nicht in den Tiegel gebracht zu werden. Man löst ihn und ebenso den Niederschlag im Tiegel in warmem Wasser, bringt beide Lösungen zusammen quantitativ in einen Meßkolben und füllt die Lösung mit Wasser zur Marke auf.

Von der so erhaltenen Lösung entnimmt man Anteile mit der Pipette und titriert in folgender Weise:

Je 50 *ccm* der zu titrierenden Lösung werden mit 2 *ccm* konzentrierter oder mit 30 *ccm* 4 n-Salzsäure versetzt. Die angesäuerte Lösung wird mit einer Bromat-Bromidlösung von bekanntem Gehalt titriert, bis die titrierte Lösung schwach gelb wird. Während des Bromierens

nimmt dann die Farbe zu, sodaß sie deutlich gelb ist. Das freigemachte Brom bildet zunächst Tribromanilin, das weiter mit Brom Tribromanilinbrom bildet; dieses wird aber mit Kaliumjodid wieder in Tribromanilin übergeführt. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Bromat-Bromid-Lösung wird mit dem Faktor der Lösung multipliziert und notiert.

Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Das Bromieren dauert 5—10 Min.

Nach vorsichtigem Öffnen des Kolbens fügt man eine ausreichende Menge Kaliumjodidlösung hinzu. Das nicht gebundene Brom macht eine äquivalente Menge Jod frei, das nach gutem Mischen der Lösung mit einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert wird. Das Ende der Titration ermittelt man durch Zugabe von Stärkelösung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter wird mit dem Faktor der Lösung multipliziert und von der bekannten Menge der verbrauchten Kubikzentimeter Bromat-Bromidlösung abgezogen.

Tabelle I.

Gravimetrische Bestimmung des Anilins in Diphenylamin.

	Angewendet		Gefunden	
	Prozent	Gramm	Prozent	Gramm
1	100,00	0,0266	99,62	0,0265
2	10,00	0,2739	10,003	0,2740
3	5,00	0,1890	5,005	0,1892
4	1,00	0,1391	1,0006	0,1392
5	0,50	0,1282	0,5003	0,1283

Tabelle II.

Volumetrische Bestimmung des Anilins in Diphenylamin.

	Angewendet		Gefunden		
	Prozent	Gramm	Prozent	Gramm	
1	100,000	0,0451	100,22	0,0452	Direkt titriert
2	100,000	0,0266	99,62	0,0265	Gefällt und titriert
3	10,000	0,2739	9,992	0,2737	„ „ „
4	5,000	0,1890	5,000	0,1890	„ „ „
5	1,000	0,1391	0,9994	0,1390	„ „ „
6	0,500	0,1282	0,4994	0,1280	„ „ „
7	0,100	0,0239	0,0995	0,0238	„ „ „
8	0,050	0,0134	0,0049	0,0132	„ „ „
9	0,020	0,0058	0,0019	0,0056	„ „ „
10	0,005	0,0015	0,0004	0,0019	„ „ „

1 *ccm* 0,1 n-Bromat-Bromidlösung entspricht 1,55 *mg* Anilin.

Die Methode gibt vorzügliche Resultate, die ebenso genau sind wie die mit dem gravimetrischen Verfahren erhaltenen; sie ist nicht umständlich und läßt sich rasch ausführen, erfüllt somit Bedingungen, die man an eine Betriebsanalyse stellt. Die beiden Tabellen I und II (S. 27) bringen eine Anzahl Beleganalysen.

Nachweis von Oxalsäure neben Weinsäure.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 17. März 1941.]

Gelegentlich einiger Untersuchungen konnte ich beobachten, daß das Hexamethylentetramintartrat, das man beim Hinzufügen einer alkoholischen Lösung von Weinsäure zu einer alkoholischen Lösung von Hexamethylentetramin erhält, in Alkohol löslicher ist als das auf ähnliche Weise erhaltene Hexamethylentetraminoxalat. Diese Beobachtung ermöglichte es mir, eine rasche und empfindliche Methode zum Nachweis von Oxalsäure neben Weinsäure zu schaffen, die besonders zum Nachweis der als Verunreinigung in der Weinsäure enthaltenen Oxalsäure dienen kann, und zwar unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der beiden Salze in Alkohol und der verschiedenen Löslichkeit der beiden Säuren in Äther. Nach E. Bourgoin[1]) lösen tatsächlich 100 Teile Äther bei 15° nur 0,389 *g* Weinsäure, dagegen 1,266 *g* Oxalsäure.

Auf diesen Tatsachen beruht die Methode. Wenn man zu 1 *ccm* einer mit Weinsäure gesättigten ätherischen Lösung 1 Tropfen einer 2%igen Lösung von Hexamethylentetramin in 95%igem Alkohol hinzugibt und schüttelt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der sich vollständig wieder auflöst, wenn man nach kurzem Schütteln 1 *ccm* 95%igen Alkohol zusetzt. Behandelt man eine ätherische Oxalsäurelösung in gleicher Weise, so bleibt die Lösung trüb, auch nach dem Hinzufügen von Alkohol, und die Trübung ist noch deutlich wahrnehmbar, auch wenn in 1 *ccm* der verwendeten ätherischen Lösung nur 0,0002 *g* Oxalsäure enthalten sind. Sind in der ätherischen Lösung beide Säuren gleichzeitig vorhanden, so nimmt die Empfindlichkeit der in der beschriebenen Weise ausgeführten Reaktion gegen Oxalsäure ab. Wenn die ätherische Lösung mit Weinsäure gesättigt ist, kann man tatsächlich die Gegenwart von Oxalsäure erst

[1]) Bull. soc. chim. de Paris (2) **29**, 243 (1878); vgl. diese Ztschrft. **17**, 502 (1878).

dann bemerken, wenn in 1 *ccm* Äther wenigstens 0,0006 *g* Oxalsäure vorhanden sind[1]).

In dieser Hinsicht, d. h. in bezug auf die Menge der auf diese Weise neben Weinsäure nachweisbaren Oxalsäure, muß man beachten, daß die Empfindlichkeit dadurch erhöht wird, daß die Löslichkeit der Oxalsäure in Äther größer ist als die der Weinsäure. Wenn man von einer Mischung beider Säuren in festem Zustand ausgeht, so genügt es, eine solche Menge mit Äther in der Wärme zu behandeln, so daß in der ätherischen Lösung gleichzeitig mit der Sättigung durch Weinsäure eine zur Ausführung der Probe genügende Konzentration von Oxalsäure erreicht wird. Eine Erhöhung der Konzentration der Oxalsäure in der ätherischen Lösung kann man gegebenenfalls noch dadurch erhalten, daß man ihr Volumen durch Verdampfen des Lösungsmittels reduziert; es scheidet sich ein Teil der Weinsäure aus und die Konzentration der Lösung an Oxalsäure wird erhöht.

Es ist ferner zu beachten, daß bei den Versuchen, die den Gegenstand dieser Mitteilung bilden, stets nicht vorher entwässerter Äther und krystallisierte Oxalsäure, d. h. solche mit zwei Molekülen Krystallwasser, benutzt wurden, in der Absicht, die Versuche für die Praxis leichter verwendbar zu gestalten.

Das Verfahren, das man zum Nachweis von Oxalsäure neben Weinsäure anwenden muß, ist folgendes: Man geht von der Mischung beider Säuren in festem Zustande aus und behandelt sie warm mit Äther, indem man dabei stets die oben beschriebenen Beobachtungen betreffs der Ausgangsmenge von Säure berücksichtigt, sowie auch die der etwaigen Konzentrationserhöhung der Oxalsäure durch teilweise Verdampfung des Lösungsmittels. Zu 1 *ccm* der so erhaltenen ätherischen Lösung fügt man 1 Tropfen einer 2%igen Lösung von Hexamethylentetramin in 95%igem Alkohol hinzu, schüttelt und gibt nach einigen Augenblicken 1 *ccm* 95%igen Alkohol hinzu. Wenn die Flüssigkeit trübe bleibt, ist Oxalsäure darin enthalten. Manchmal haftet der durch Hinzufügung von Hexamethylentetramin entstandene Niederschlag teilweise an den Wänden des

[1]) Ich habe diese Beobachtungen auch auf die Citronensäure ausdehnen wollen, deren Hexamethylentetraminsalz dieselbe charakteristische geringere Löslichkeit in 95%igem Alkohol im Vergleich zum Hexamethylentetraminoxalat aufweist. Auch in diesem Falle verschwindet der zuerst erhaltene Niederschlag nach Hinzufügung von Alkohol gänzlich, wenn man in der beschriebenen Weise mit 1 *ccm* einer ätherischen, mit Citronensäure gesättigten Lösung arbeitet. Wenn jedoch die ätherische Lösung mit Citronensäure gesättigt ist und gleichzeitig Oxalsäure enthält, kann man durch die Probe die Gegenwart letzterer nur dann nachweisen, wenn sie in viel größerer Menge vorhanden ist als im Fall der Weinsäure. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind im Gang.

Proberohres, in dem man den Nachweis ausführt, und geht dann beim Hinzufügen von Alkohol nur schwierig in Lösung. In diesem Falle ist es angezeigt, die Flüssigkeit in ein anderes Proberohr umzufüllen, bevor man den Alkohol hinzufügt.

Catania, Institut für Warenkunde der kgl. Universität.

Über die schnellelektrolytische Bestimmung des Bleis als BleiIV-oxyd.

Von

L. Hertelendi.

[Eingegangen am 7. März 1941.]

1. Einleitung.

Bei der Bestimmung des Bleis als BleiIV-oxyd kann zur Ausrechnung der theoretische Faktor $\frac{Pb}{PbO_2}$ nicht angewendet werden, sondern es muß mit empirischen Faktoren gerechnet werden, weil die Zusammensetzung des anodisch abgeschiedenen BleiIV-oxyds nicht vollkommen der Formel PbO_2 entspricht. Dieses weist gewissermaßen ein Mehrgewicht auf. Die Anwendung der empirischen Faktoren kann vermieden werden, wenn man nach W. C. May (1)*) das BleiIV-oxyd durch Glühen in BleiII-oxyd überführt und dieses wägt. A. V. Pamfilov und A. A. Blagonravova (2) haben die verschiedenen Verfahren der elektrolytischen Bleibestimmung miteinander verglichen und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß diese Methode die genaueste ist. Das Glühen des BleiIV-oxyds kann jedoch nur dann ohne Gefahr eines Verlustes durchgeführt werden, wenn man als Anode eine Platinschale anwendet, weil das auf einem Netz abgeschiedene BleiIV-oxyd beim Glühen aufgelockert wird und abblättert. A. J. Lindsey (3) hat versucht, das auf einem Netz niedergeschlagene BleiIV-oxyd durch Glühen in BleiII-oxyd überzuführen, hat aber zu niedrige Werte erzielt. Bei der Analyse technisch wichtiger Legierungen werden zur gleichzeitigen Bestimmung des Kupfers und Bleis in sehr verbreitetem Maße die Netzelektroden von Arthur Fischer (4) angewendet; in diesem Falle muß demnach mit empirischen Faktoren gerechnet werden. An der Bestimmung der empirischen Faktoren haben bisher sehr viele gearbeitet, doch sind die Ergebnisse der verschiedenen Verfasser abweichend und zuweilen widersprechend.

2. Kurze Zusammenfassung der wichtigeren Literatur.

Die ersten Bearbeiter, C. Luckow (5, 6, 9), W. Hampe (7), A. Riche (8), haben das Mehrgewicht des BleiIV-oxyds nicht beachtet.

*) Die Zitate befinden sich am Schluß der Abhandlung auf S. 51/52.

F. Rüdorff (10) wendet zur Ausrechnung nach dem Trocknen bei 120° den Faktor 0,865 an, I. C. Bull (11) nach dem Trocknen bei 180° dagegen den theoretischen Faktor. A. Hollard (12) veröffentlicht als erster, daß das Gewicht des elektrolytisch abgeschiedenen BleiIV-oxyds größer ist als das aus dem eingewogenen Blei berechnete. Nach seinen Versuchen ist das Mehrgewicht um so größer, je kleiner das Gewicht des Niederschlages ist. Der Grund dieser Erscheinung ist seiner Ansicht nach ein höheres Oxyd als das BleiIV-oxyd, das sich in um so größerer Menge bildet, je weniger Blei abgeschieden wird. F. F. Exner (13) sowie Arthur Fischer und R. J. Boddaert (14) erwähnen nichts von dem Mehrgewicht. Nach einer späteren Arbeit von Hollard (15) hängt das Mehrgewicht von der physikalischen Beschaffenheit der Elektroden ab. In seiner früheren Arbeit benutzt er platinierte Elektroden, diesesmal Platinelektroden, und an diesen ist das Mehrgewicht, daher auch der Faktor, konstant. R. O. Smith (16) gelangt gegenüber Hollard zu einem anderen Ergebnis: das Mehrgewicht erhöht sich mit dem Gewicht des Niederschlages. Bis zu einer Menge von 0,1 *g* ist das Mehrgewicht nicht zu beobachten; für solche Mengen ist daher der theoretische Faktor anwendbar und nur für größere Niederschlagsmengen sollen von dem theoretischen stets abweichende (kleinere) Faktoren angewendet werden. Seiner Ansicht nach wird das Mehrgewicht nicht durch ein höheres Oxyd verursacht, sondern durch schwer zu vertreibendes Wasser. H. J. S. Sand (17, 18) erwähnt das Mehrgewicht des Niederschlages in seinen ersten zwei Arbeiten nicht, auch Arthur Fischer (19) nicht. G. Vortmann (20) befaßt sich eingehend mit der anodischen Bleibestimmung. Er untersucht besonders die Wirkung der fremden Ionen und stellt fest, daß die Anwesenheit von As, Sb, P stört; durch Chromsäure, Chlor- und Brom-Ionen wird das Gewicht des Niederschlages erhöht. $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ verursachen ebenso wie $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ hohe Resultate. Vortmann bemerkt, daß auch bei Abwesenheit dieser Ionen im allgemeinen die Resultate hoch sind, doch zieht er aus dieser Feststellung keine Folgerung. H. J. S. Sand (21) untersucht in seiner späteren Arbeit die Beschaffenheit des BleiIV-oxyd-Niederschlages. Der Niederschlag absorbiert auch bei 200° Wasser und verliert dieses selbst im heißen trockenen Luftstrom sehr schwer. Die beste Arbeitsweise ist, die Elektrode möglichst rasch zu trocknen und bei 200° in trockener Luft weiter zu trocknen. Als ebensogut erwies sich das Verfahren, die Elektrode in Alkohol und Äther zu tauchen und rasch über der Flamme eines Bunsenbrenners zu trocknen. Der Faktor ist von der Temperatur der Abscheidung abhängig. Sand gibt für einen bei 95° abgeschiedenen Niederschlag einen höheren Faktor an als für einen bei 90° abgeschiedenen. Der Faktor ist von der Menge des Niederschlages unabhängig. Arthur Fischer und O. Scheen (22) halten das Trocknen bei 200° für überflüssig und empfehlen nach Sand das Trocknen mit

Alkohol und Äther. Obwohl der Niederschlag nicht vollkommen wasserfrei ist, rechnen sie dennoch mit dem theoretischen Faktor. Nach A. Ipiens (23) sind die hohen Resultate bedingt durch mechanisch okkludiertes Bleinitrat. Arthur Fischer und A. Vossen (24) haben mit steigender Menge des Niederschlages abnehmende Faktoren festgestellt, die mit den von Smith bestimmten Faktoren im allgemeinen übereinstimmen. Pamfilov und Blagonravova (2) führen das in der Schale abgeschiedene BleiIV-oxyd wegen der Unsicherheit der empirischen Faktoren durch Glühen in BleiII-oxyd über. Bei der Untersuchung des Niederschlages gelangen sie zu der überraschenden Feststellung, daß der Niederschlag schon bei 60°, also bevor er den Wassergehalt verliert, zerfällt. A. Seiser, A. Necke und H. Müller (25) konzentrieren das Blei aus Blut und anderen biologischen Substanzen durch anodisches Abscheiden, doch wägen sie es nicht als solches. Ella M. Collin (26) stellt bei den mit Alkohol und Äther getrockneten Niederschlägen mit steigendem Gewicht abnehmende Faktoren fest. Die Ergebnisse stimmen im allgemeinen mit jenen von Smith und von Fischer und Vossen überein. H. Töpelmann (27) gibt in seiner gründlichen und ausführlichen Arbeit die genauen Abscheidungsbedingungen an und ermittelt für die auf diese Weise gefällten Niederschläge je nach der Temperatur und Dauer des Trocknens dreierlei Faktoren. Diese Faktoren sind für Mengen zwischen 0,08 und 0,43 *g* konstant. O. W. Holmes und D. P. Morgan (28) bestimmen das Blei als BleiIV-oxyd in Bleierzen mit Bleigehalten unter 7%. Nach dem Trocknen in Alkohol rechnen sie mit dem theoretischen Faktor. Die Menge des zu untersuchenden Stoffes wird beim Einwägen derart gewählt, daß das Gewicht des Niederschlages zwischen 0,012 und 0,07 *g* schwankt. Bei solchen geringen Niederschlagsmengen und bei diesen niedrigen Bleigehalten wird das Resultat durch das etwaige Abweichen des Faktors kaum beeinflußt. W. T. Schrenk und P. H. Delano (29) haben bei der Nachprüfung des soeben erwähnten Verfahrens nie ein Mehrgewicht gefunden und auch der Versuchsfehler war im allgemeinen negativ. Nach dem Trocknen bei 200° wenden sie den theoretischen Faktor an. H. Bjørn-Andersen (30) trocknet den in der Schale abgeschiedenen Niederschlag bei 200°; obwohl er einige Milligramme Mehrgewicht findet, zieht er aus dieser Beobachtung keine Folgerung. Nach M. Garcia (31) enthält der Niederschlag um so mehr Hydratwasser, je kleiner sein Gewicht ist; daher fällt mit steigender Menge des Niederschlages das Mehrgewicht und der Faktor steigt. Diese Feststellung stimmt mit der von Hollard (im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Verfasser) überein. H. Brantner und F. Hecht (32) haben versucht, eine elektrolytische Mikrobestimmung auszuarbeiten, kommen jedoch zu dem Ergebnis, daß das Mehrgewicht bei dem Mikroverfahren von den Abscheidungsbedingungen noch stärker beeinflußt wird als bei dem Makro-

verfahren; die Werte schwanken derart, daß die Mikrobestimmung in dieser Form unmöglich scheint. Lindsey (3) führt das auf das Netz abgeschiedene BleiIV-oxyd durch Glühen in BleiII-oxyd über, erzielt jedoch zu niedrige Resultate. A. Necke und H. Müller (33) konzentrieren das Blei aus biologischen Substanzen durch anodische Abscheidung, doch wägen sie es nicht in dieser Form. T. G. Day, P. H. Delano und W. T. Schrenk (34) fällen das BleiIV-oxyd aus einer salpetersauren Lösung, die etwas Schwefelsäure enthält. Sie fanden nie ein Mehrgewicht, der Versuchsfehler ist sogar stets negativ. G. E. F. Lundell (35) bestimmt das im Stahl enthaltene Blei elektrolytisch. Er rechnet mit dem theoretischen Faktor; weil er aber nur kleine Bleimengen bestimmt, ist auch der Fehler, der sich durch die Anwendung des theoretischen Faktors gegebenenfalls zeigt, sehr gering. M. W. Neusstrujewa (36) vergleicht die verschiedenen Bestimmungsmethoden kleiner Bleimengen und stellt fest, daß die Abscheidungsumstände die Zusammensetzung des anodisch abgeschiedenen BleiIV-oxyds stark beeinflussen. J. A. Scherrer, R. K. Bell und W. D. Mogerman (37) empfehlen den Zusatz von etwas Salzsäure zu dem Elektrolyten. Sie erwähnen Faktoren in keiner Weise.

In den analytischen Werken werden teilweise nach Smith (16), Fischer und Vossen (24) sowie Collin (26) mit steigenden Mengen des Niederschlages abnehmende Faktoren (38, 39, 40), teilweise die von Töpelmann (27) angegebenen Faktoren (41, 42) vorgeschlagen.

Sämtliche Verfasser sind sich darin einig, daß die Art der Abscheidung die Zusammensetzung des elektrolytisch abgeschiedenen BleiIV-oxyds stark beeinflußt, doch widersprechen sich die Meinungen hinsichtlich der Frage, wie und in welchem Maße das Mehrgewicht (und damit der Faktor) sich ändert. In der Literatur ist noch keine Abhandlung erschienen, die sich im allgemeinen mit der Veränderung des Mehrgewichtes (Faktors) in Abhängigkeit von den Umständen der Abscheidung befaßt hätte, namentlich auf welche Weise und in welchem Maße das Mehrgewicht (Faktor) von der Menge des Niederschlages, der Temperatur der Abscheidung, der Stromstärke und der Säurekonzentration beeinflußt wird. Die Klärung dieser Fragen ist der Zweck dieser Arbeit.

Die Tabelle I (S. 34/35) veranschaulicht die durch die verschiedenen Verfasser vorgeschlagenen Trocknungsarten und Faktoren.

3. Verschiedene Abscheidungsarten des BleiIV-oxyds.

Die abgeschiedenen Mengen an BleiIV-oxyd betrugen: 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 und 1,0 *g*. Diese Mengen habe ich bei drei Temperaturen: 20^0 (Zimmertemperatur), 60^0 und 95^0 abgeschieden; bei jeder Temperatur wurde mit den drei verschiedenen Stromstärken: 0,8, 2 und 10 Amp. gearbeitet, wobei bei jeder Stromstärke salpetersaure Lösungen mit niedrigerer und höherer Konzentration benutzt wurden. Ich habe somit 108

Tabelle I. Von verschiedenen Verfassern empfohlene Arten des Trocknens und der Faktoren.

Verfasser	Trocknen	Faktor	Anmerkung
		0,8662	Theoretischer Faktor.
Luckow (5, 6)	—	—	
Hampe (7)	—	—	
Riche (8)	—	—	
Luckow (9)	—	—	
Rüdorff (10)	120°	0,865	
Bull (11)	180°	Theoretischer Faktor	„Wasserfreies Superoxyd“.
Hollard (12)	200°	g PbO_2 | Faktor 0,0106 | 0,740 0,1 | 0,833 1 | 0,852 10 | 0,861	
Exner (13)	—	—	
Fischer und Boddaert (14)	—	—	
Hollard (15)	—	0,853	Dieser Faktor ist konstant an blanker Pt-Elektrode.
Smith (16)	230°	g PbO_2 | Faktor 0,05—0,1 | theoretisch 0,2483 | 0,8643 0,5 | 0,8634	
Sand (17, 18)	—	—	
Fischer (19)	—	—	
Vortmann (20)	—	—	Stellt fest, daß die Werte zu hoch sind.
Sand (21)	230° oder Alkohol und Äther	Abscheidungstemperatur | Faktor 90° | 0,863 95° | 0,865	Zwischen 0,3 und 1,0 g konstant.

Fischer und Scheen (22)	Alkohol und Äther	Theoretischer Faktor	Obwohl der Niederschlag nicht ganz wasserfrei ist.
Ipiens (23)			Der Grund der hohen Werte ist okkludiertes Bleinitrat.
Pamfilov u. Blagonravova (2)			Zur Vermeidung der empirischen Faktoren ist es empfehlenswert, durch Glühen in PbO überzuführen (Schale Anode).
Fischer und Vossen (24)	—	$g\ PbO_2$ | Faktor 0,28 | 0,8652 0,5 | 0,8629	
Collin (26)	Alkohol und Äther	$g\ PbO_2$ | Faktor bis 0,1 | theoretisch 0,1—0,4 | 0,8635 0,4—0,5 | 0,8605	
Töpelmann (27)	—	Trocknungsdauer | Faktor	Zwischen 0,08 und 0,43 g konstant.
	230°	$^1/_2$ Stde. | 0,8580	
	230°	1 „ | 0,8589	
	260°	2 Stdn. | 0,8627	
Holmes und Morgan (28)	Alkohol	Theoretischer Faktor	Für Substanzen mit niedrigem Pb-Gehalt.
Schrenk und Delano (29)	200°	„ „	Der Versuchsfehler ist stets negativ.
Bjørn-Andersen (30)	200°	„ „	Die Resultate sind um einige Milligramm höher.
Garcia (31)	100—110°	$g\ PbO_2$ | Faktor 0,01—0,1 | 0,845 0,99—0,2 | 0,851	
Brantner und Hecht (32)	—	—	Die Methode ist als Mikromethode nicht geeignet.
Day, Delano und Schrenk (34)	150—200°	Theoretischer Faktor	Der Versuchsfehler ist stets negativ.
Lundell (35)	—	„ „	Für kleinere Niederschlagsmengen.
Neusstrujewa (36)	—	—	Die Zusammensetzung schwankt nach den Umständen der Abscheidung.

Tabelle II.

Abscheidung von 0,05 *g* Bleiiv-oxyd.

Temperatur	Stromstärke	Säurekonzentration	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$, auf PbO_2 berechnet	Gefunden PbO_2, nach dem I. Trocknen	Gefunden PbO_2, nach dem II. Trocknen	Abweichung, nach dem I. Trocknen	Abweichung, nach dem II. Trocknen
	Amp.	Vol.-%	*g*	*g*	*g*	*mg*	*mg*
20°	0,8	5	0,0501	0,0503	0,0501	0,2	0,0
		15	0,0491	0,0493	0,0492	0,2	0,1
	2	5	0,0503	0,0504	0,0503	0,1	0,0
		15	0,0502	0,0503	0,0500	0,1	− 0,2
	10	5*	0,0501	0,0502	0,0501	0,1	0,0
		15*	0,0511	0,0511	0,0510	0,0	− 0,1
60°	0,8	5	0,0490	0,0490	0,0490	0,0	0,0
		15	0,0502	0,0503	0,0503	0,1	0,1
	2	5	0,0482	0,0481	0,0480	− 0,1	− 0,2
		15	0,0503	0,0501	0,0501	− 0,2	− 0,2
	10	5	0,0510	0,0510	0,0510	0,0	0,0
		15	0,0499	0,0500	0,0500	0,1	0,1
95°	0,8	5	0,0499	0,0498	0,0498	− 0,1	− 0,1
		15**	0,0502	0,0503	0,0503	0,1	0,1
	2	5	0,0501	0,0500	0,0499	− 0,1	− 0,2
		15	0,0495	0,0495	0,0495	0,0	0,0
	10	5	0,0504	0,0504	0,0504	0,0	0,0
		15	0,0499	0,0500	0,0500	0,1	0,1

verschiedene Abscheidungen durchgeführt. Die zu einem gut haftenden Niederschlag notwendige Salpetersäurekonzentration ändert sich je nach der abzuscheidenden Bleimenge, und zwar wächst sie mit derselben. Deshalb habe ich bis zu 0,1 *g* eine Säurekonzentration von 5% bzw. 15% und von 0,3 bis 1,0 *g* eine Konzentration von 15% bzw. 25% angewendet [Volum-% an konzentrierter Salpetersäure (D 1,4)]. Die Ansichten bezüglich der Menge des auf dem Netz noch gut haftenden Niederschlages sind abweichend: nach Fischer-Schleicher (43) haftet höchstens 0,1 *g* gut, nach Hollard (12, 15), Sand (21) 1 *g* und sogar mehr. Nach meinen Versuchen haften auch bedeutend größere Mengen als 1 *g* tadellos, obwohl der Niederschlag bei größeren Mengen (über 0,7 *g*) Risse aufweist und stellenweise abblättert. Wenn man aber die Elektrode in ein kleines Becherglas stellt und so trocknet und wägt, kann dieser Fehler behoben werden. Die Zeitdauer der Elektrolyse wurde nach der abzuscheidenden Menge des Bleis und der Stromstärke gewählt.

Tabelle III.
Abscheidung von 0,1 *g* BleiIV-oxyd.

Temperatur	Stromstärke	Säurekonzentration	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$, auf PbO_2 berechnet	Gefunden PbO_2, nach dem I. Trocknen	Gefunden PbO_2, nach dem II. Trocknen	Abweichung, nach dem I. Trocknen	Abweichung, nach dem II. Trocknen
	Amp.	Vol.-%	*g*	*g*	*g*	*mg*	*mg*
20°	0,8	5	0,1003	0,1013	0,1005	1,0	0,2
		15	0,1010	0,1018	0,1010	0,8	0,0
	2	5	0,1007	0,1013	0,1008	0,6	0,1
		15	0,0998	0,1006	0,0999	0,8	0,1
	10	5*	0,1017	0,1022	0,1018	0,5	0,1
		15*	0,1009	0,1016	0,1009	0,7	0,0
60°	0,8	5	0,0990	0,0991	0,0991	0,1	0,1
		15	0,0992	0,0993	0,0994	0,1	0,2
	2	5	0,1007	0,1009	0,1008	0,2	0,1
		15	0,1002	0,1003	0,1002	0,1	0,0
	10	5	0,0988	0,0991	0,0989	0,3	0,1
		15	0,1003	0,1003	0,1002	0,0	−0,1
95°	0,8	5	0,1010	0,1011	0,1011	0,1	0,1
		15**	0,0988	0,0988	0,0988	0,0	0,0
	2	5	0,1023	0,1026	0,1025	0,3	0,2
		15	0,1007	0,1007	0,1007	0,0	0,0
	10	5	0,1008	0,1010	0,1008	0,2	0,0
		15	0,1017	0,1016	0,1016	−0,1	−0,1

Bis zu 0,1 *g* mit 0,8 Amp. 45 Min., mit 2 Amp. 30 Min., mit 10 Amp. 15 Min.
zwischen 0,5–0,7 „ „ 0,8 „ 60 „ „ 2 „ 45 „ „ 10 „ 30 „
bei 1,0 „ „ 0,8 „ 90 „ „ 2 „ 60 „ „ 10 „ 45 „.

Außer der Menge des BleiIV-oxyds, der Abscheidungstemperatur, der Stromstärke und der Säurekonzentration wurden die übrigen Umstände sorgfältig konstant gehalten. Es wurde ein Stativ nach Arthur Fischer benutzt. Als Elektroden dienten Netzelektroden nach Arthur Fischer, die für die gleichzeitige Bestimmung des Bleis und Kupfers am besten geeignet sind. Das innere Netz des Elektrodenpaares war die Anode. Die Elektrolyse wurde in einem Jenaer Becherglas von 250 *ccm* durchgeführt. Die Zelle stand auf einer elektrisch geheizten Platte und bei der warmen Elektrolyse wurde die Temperatur durch diese innerhalb einer Schwankung von $\pm$ 2,5° konstant gehalten. Der Elektrolyt wurde durch einen Glasrührer mit einer Umdrehungszahl von 500—550/Min. gerührt. Das Becherglas wurde mit zwei halben Uhrgläsern zugedeckt. Die Stiele des

Tabelle IV.

Abscheidung von 0,3 *g* Bleiᴵⱽ-oxyd.

Temperatur	Stromstärke Amp.	Säurekonzentration Vol.-%	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$, auf PbO_2 berechnet *g*	Gefunden PbO_2, nach dem I. Trocknen *g*	Gefunden PbO_2, nach dem II. Trocknen *g*	Abweichung, nach dem I. Trocknen *mg*	Abweichung, nach dem II. Trocknen *mg*
20°	0,8	15	0,3000	0,3050	0,3012	5,0	1,2
		25	0,3005	0,3044	0,3016	3,9	1,1
	2	15	0,3002	0,3033	0,3012	3,1	1,0
		25	0,3000	0,3030	0,3010	3,0	1,0
	10	15*	0,3001	0,3039	0,3011	3,8	1,0
		25*	0,2994	0,3034	0,3001	4,0	0,7
60°	0,8	15	0,3003	0,3012	0,3009	0,9	0,6
		25	0,3001	0,3007	0,3004	0,6	0,3
	2	15	0,2997	0,3007	0,3002	1,0	0,5
		25	0,2991	0,3004	0,2995	1,3	0,4
	10	15	0,3005	0,3019	0,3010	1,4	0,5
		25	0,3003	0,3011	0,3010	0,8	0,7
95°	0,8	15	0,3003	0,3009	0,3006	0,6	0,3
		25**	0,3002	0,3009	0,3007	0,7	0,5
	2	15	0,2991	0,2996	0,2995	0,5	0,4
		25	0,3006	0,3010	0,3008	0,4	0,2
	10	15	0,3003	0,3006	0,3006	0,3	0,3
		25	0,3002	0,3007	0,3003	0,5	0,1

Elektrodenpaares, der Rührer und das Thermometer lagen in der Ebene des Durchmessers. Das Volumen des Elektrolyten betrug 150 *ccm*, doch wurden gegen Ende der Elektrolyse die halben Uhrgläser und die Wand des Glases zweimal mit 20—25 *ccm* Wasser abgespritzt, so daß am Ende der Elektrolyse das Volumen 190—200 *ccm* betrug. Durch das Abspülen nahm die Säurekonzentration naturgemäß ab. Die in den Tabellen angegebenen Säurekonzentrationen entsprechen den Anfangskonzentrationen. Infolge des Abspülens konnte an den bisher nicht eingetauchten Teilen der Elektroden beobachtet werden, ob eine weitere Bleiabscheidung erfolgte oder nicht.

Der Niederschlag wurde in jedem Falle auf zweierlei Art getrocknet. Einerseits wurde er in der durch Sand vorgeschlagenen Weise in Alkohol und Äther eingetaucht und im Trockenschrank gerade nur kurz getrocknet und dann gewogen. Derselbe Niederschlag wurde andererseits bei Mengen von 0,05, 0,1 und 0,3 *g* 1 Stde. und bei Mengen von 0,5, 0,7 und 1,0 *g*

Tabelle V.
Abscheidung von 0,5 *g* Bleiiv-oxyd.

Temperatur	Stromstärke Amp.	Säurekonzentration Vol.-%	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$, auf PbO_2 berechnet *g*	Gefunden PbO_2, nach dem I. Trocknen *g*	Gefunden PbO_2, nach dem II. Trocknen *g*	Abweichung, nach dem I. Trocknen *mg*	Abweichung, nach dem II. Trocknen *mg*
20°	0,8	15	0,5004	0,5104	0,5034	10,0	3,0
		25	0,4991	0,5071	0,5017	8,0	2,6
	2	15	0,5002	0,5078	0,5025	7,6	2,3
		25	0,5001	0,5069	0,5026	6,8	2,5
	10	15*	0,4995	0,5065	0,5018	7,0	2,3
		25*	0,5002	0,5078	0,5027	7,6	2,5
60°	0,8	15	0,5002	0,5034	0,5018	3,2	1,6
		25	0,5000	0,5029	0,5018	2,9	1,8
	2	15	0,5000	0,5027	0,5015	2,7	1,5
		25	0,5001	0,5032	0,5019	3,1	1,8
	10	15	0,5001	0,5023	0,5019	2,2	1,8
		25	0,5004	0,5031	0,5021	2,7	1,7
95°	0,8	15	0,5002	0,5018	0,5041	1,6	0,9
		25**	0,5007	0,5021	0,5016	1,4	0,9
	2	15	0,5008	0,5020	0,5018	1,2	1,0
		25	0,5000	0,5012	0,5011	1,2	1,1
	10	15	0,5002	0,5015	0,5010	1,3	0,8
		25	0,5006	0,5016	0,5013	1,0	0,7

2 Stdn. in einem elektrischen Trockenschrank bei 220° getrocknet. So war es in jedem Falle möglich, die Ergebnisse des sehr einfachen und raschen Trockenverfahrens nach Sand mit denen einer länger dauernden Trocknung bei höherer Temperatur zu vergleichen. Die meisten Verfasser trocknen den Niederschlag bei 200—230°. Diese Temperatur kann in den gewöhnlichen Trockenschränken noch leicht erreicht werden und bei dieser Temperatur zerfällt das Bleiiv-oxyd noch nicht [Töpelmann (27)].

Zu den Versuchen wurde aus reinem Blei (Merck „Blei, granuliert, silberfrei, zur Analyse") hergestelltes und gereinigtes Bleinitrat verwendet. Das Blei wurde in Salpetersäure gelöst, darauf wurde das erhaltene Bleinitrat mit konz. Salpetersäure ausgefällt und in ein Jenaer Glasfilter filtriert. Diese Behandlung wurde mehrmals wiederholt; darauf wurde das Bleinitrat aus Wasser einigemal umkrystallisiert. Der Bleigehalt wurde als Bleisulfat bestimmt (44). Es wurde gegenüber dem theoretischen Wert

Tabelle VI.

Abscheidung von 0,7 *g* BleiIV-oxyd.

Temperatur	Stromstärke	Säurekonzentration	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$, auf PbO_2 berechnet	Gefunden PbO_2, nach dem I. Trocknen	Gefunden PbO_2, nach dem II. Trocknen	Abweichung, nach dem I. Trocknen	Abweichung, nach dem II. Trocknen
	Amp.	Vol.-%	*g*	*g*	*g*	*mg*	*mg*
20°	0,8	15	0,7009	0,7125	0,7053	11,6	4,4
		25	0,7009	0,7142	0,7053	13,3	4,4
	2	15	0,7013	0,7093	0,7054	8,0	4,1
		25	0,7012	0,7122	0,7056	10,0	4,4
	10	15*	0,7011	0,7131	0,7055	12,0	4,4
		25*	0,7005	0,7122	0,7046	11,7	4,1
60°	0,8	15	0,7001	0,7041	0,7034	4,0	3,3
		25	0,7011	0,7061	0,7043	5,0	3,2
	2	15	0,7012	0,7073	0,7045	6,1	3,3
		25	0,7010	0,7070	0,7040	6,0	3,0
	15	15	0,7002	0,7043	0,7032	4,1	3,0
		25	0,7008	0,7056	0,7037	4,8	2,9
95°	0,8	15	0,7010	0,7040	0,7028	3,0	1,8
		25**	0,7017	0,7049	0,7039	3,2	2,2
	2	15	0,7005	0,7030	0,7026	2,5	2,1
		25	0,7016	0,7044	0,7037	2,8	2,1
	10	15	0,7003	0,7030	0,7024	2,7	2,1
		25	0,7015	0,7043	0,7032	2,8	1,7

von 62,52% ein Bleigehalt von 62,56%, 62,50%, 62,58% und 62,50% ermittelt. Zu jeder Abscheidung wurde die gewünschte Menge an Bleinitrat eingewogen. Das Bleinitrat ist nicht hygroskopisch, so daß es ohne Gefahr einer Veränderung für die Dauer der Versuche aufbewahrt werden konnte. 5 *g* Bleinitrat wurden 14 Tage lang in staubfreier Luft aufbewahrt und zeigten keine Gewichtszunahme.

Die Elektrolyse wurde in Gegenwart von Kupfer-Ionen durchgeführt. Deren Anwesenheit ist besonders bei niedrigen Säurekonzentrationen vorteilhaft, da sie die kathodische Abscheidung des Bleis verhindern; außerdem erfolgt die Bleibestimmung ohnehin meistens gleichzeitig mit der Kupferbestimmung. Es wurden auch solche Abscheidungen vorgenommen, bei denen die Versuchsbedingungen die vollkommene Abscheidung des Kupfers nicht begünstigten; sie wurden zur Prüfung des BleiIV-oxyds durchgeführt. Bei den einzelnen Bestimmungen wurden

Tabelle VII.

Abscheidung von 1,0 *g* BleiIV-oxyd.

Temperatur	Stromstärke	Säurekonzentration	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$, auf PbO_2 berechnet	Gefunden PbO_2 nach dem I. Trocknen	Gefunden PbO_2 nach dem II. Trocknen	Abweichung nach dem I. Trocknen	Abweichung nach dem II. Trocknen
	Amp.	Vol.-%	*g*	*g*	*g*	*mg*	*mg*
20°	0,8	15	1,0004	1,0184	1,0100	18,0	9,6
		25	1,0006	1,0166	1,0106	16,0	10,0
	2	15	1,0004	1,0162	1,0099	15,8	9,5
		25	1,0003	1,0184	1,0095	18,1	9,2
	10	15*	1,0004	1,0155	1,0098	15,1	9,4
		25*	1,0015	1,0182	1,0113	16,7	9,8
60°	0,8	15	0,9994	1,0114	1,0057	12,0	6,3
		25	1,0000	1,0118	1,0062	11,8	6,2
	2	15	1,0001	1,0105	1,0062	10,5	6,1
		25	0,9999	1,0101	1,0060	10,2	6,1
	10	15	1,0002	1,0107	1,0062	10,5	6,0
		25	1,0008	1,0118	1,0067	11,0	5,9
95°	0,8	15	0,9997	1,0047	1,0039	5,0	4,2
		25**	1,0008	1,0068	1,0048	6,0	4,0
	2	15	1,0006	1,0058	1,0045	5,2	3,9
		25	0,9998	1,0043	1,0036	4,5	3,8
	10	15	0,9995	1,0040	1,0036	4,5	4,1
		25	1,0010	1,0058	1,0050	4,8	4,0

dem Elektrolyten 10 *ccm* einer schwach sauren Kupfernitratlösung zugesetzt, die etwa 0,3 *g* $Cu^{\cdot\cdot}$ enthielt. Die Kupfernitratlösung wurde aus Elektrolytkupfer mit einem Kupfergehalt von 99,98% (45) durch Lösen in Salpetersäure hergestellt. Um festzustellen, ob die zu den Elektrolysen verwendeten Chemikalien (Kupfernitrat, Salpetersäure, destilliertes Wasser) von Blei frei sind, wurden einige Elektrolysen ohne Bleisalzzusatz durchgeführt, doch zeigte sich an der Anode keine wägbare Gewichtszunahme.

Die Tabellen II—VII (S. 36—41) enthalten die Resultate der verschiedenen Abscheidungen. Bei den mit * bezeichneten, bei 20° (Zimmertemperatur) mit 10 Amp. Stromstärke durchgeführten Elektrolysen steigerte sich die Temperatur des Elektrolyten infolge der großen Stromstärke auf 35—40°; bei den mit ** bezeichneten, bei 95° aus konz. Säurelösung mit kleiner Stromstärke erfolgten Abscheidungen war die Zeit der Elektrolyse um 30 Min. länger als die früher angegebenen Zeiten. Die

Bezeichnung „I. Trocknen" bedeutet die Trocknung nach Sand mit Alkohol und Äther; unter „II. Trocknen" wird die Trocknung der Niederschläge von 0,05, 0,1, 0,3 *g* 1 Stde lang, der Niederschläge von 0,5, 0,7, 1,0 *g* 2 Stdn. lang bei 220° verstanden. Die Qualität des Niederschlages wird auch durch die Umstände der Abscheidung beeinflußt; die diesbezüglichen Beobachtungen enthält die folgende Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Wirkung der Abscheidungsbedingungen auf die Beschaffenheit des Niederschlages.

Die Umstände der Abscheidung:	Die an den Niederschlägen beobachteten Veränderungen:
Menge des Bleiiv-oxyds	Zur Erreichung eines gut haftenden Niederschlages ist eine mit der Menge des Niederschlages wachsende Säurekonzentration notwendig.
Temperatur	Die höhere Temperatur begünstigt die Entstehung eines dichten, gut haftenden Niederschlages.
Stromstärke	Große Stromstärke (10 Amp.) verursacht besonders bei niedriger Säurekonzentration einen lockeren, schlecht haftenden Niederschlag. Die mittlere Stromstärke (2 Amp.) ist die günstigste. Je größer die Stromstärke ist, um so größere Säurekonzentrationen sind zur Bildung eines gut haftenden Niederschlages notwendig.
Säurekonzentration . .	Die Steigerung der Säurekonzentration begünstigt die Entstehung eines dichten, gut haftenden Niederschlages. Es ist vorteilhaft, wenn die Abscheidung aus einer Lösung mit jener größten Säurekonzentration erfolgt, bei welcher die Abscheidung noch quantitativ ist.

4. Diskussion der Resultate.

Aus den Tabellen II—VII (S. 36—41) ist die Wirkung der Menge des Niederschlages, der Temperatur der Abscheidung, der Stromstärke und der Säurekonzentration auf das Mehrgewicht schwer zu erkennen. Deshalb wurden in den Tabellen IX, X, XI und XII die Werte derart geordnet, daß die Wirkung der Menge des Niederschlages (Tabelle IX, S. 43), der Abscheidungstemperatur (Tabelle X, S. 44), der Stromstärke (Tabelle XI, S. 46) und der Säurekonzentration (Tabelle XII, S. 47/48) gesondert ersichtlich ist. In der Tabelle IX, S. 43, sind in waagerechten Reihen die Werte des erhaltenen Mehrgewichts bei steigenden, jedoch unter denselben Bedingungen abgeschiedenen Niederschlagsmengen angeführt. In den waagerechten Reihen der Tabelle X (S. 44) sind die Werte des bei 20°, 60° und

Tabelle IX.

Änderung des Mehrgewichtes mit der Menge des abgeschiedenen Bleiᴵᵛ-oxyds.

Temperatur	Stromstärke	Säurekonzentration	Bei 0,05 *g* abgeschiedenem Bleiᴵᵛ-oxyd beträgt das Mehrgewicht nach dem zweiten Trocknen	Bei 0,1 *g*	Bei 0,3 *g*	Bei 0,5 *g*	Bei 0,7 *g*	Bei 1,0 *g*
	Amp.	Vol.-%	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*
		5	0,0	0,2	—	—	—	—
	0,8	15	0,1	0,0	1,2	3,0	4,4	9,6
		25	—	—	1,1	2,6	4,4	10,0
		5	0,0	0,1	—	—	—	—
20°	2	15	− 0,2	0,1	1,0	2,3	4,1	9,5
		25	—	—	1,0	2,5	4,4	9,2
		5	0,0	0,1	—	—	—	—
	10	15	− 0,1	0,0	1,0	2,3	4,4	9,4
		25	—	—	0,7	2,5	4,1	9,8
		5	0,0	0,1	—	—	—	—
	0,8	15	0,1	0,2	0,6	1,6	3,3	6,3
		25	—	—	0,3	1,8	3,2	6,2
		5	− 0,2	0,1	—	—	—	—
60°	2	15	− 0,2	0,0	0,5	1,5	3,3	6,1
		25	—	—	0,4	1,8	3,0	6,1
		5	0,0	0,1	—	—	—	—
	10	15	0,1	− 0,1	0,5	1,8	3,0	6,0
		25	—	—	0,7	1,7	2,9	5,9
		5	− 0,1	0,1	—	—	—	—
	0,8	15	0,1	0,0	0,3	0,9	1,8	4,2
		25	—	—	0,5	0,9	2,2	4,0
		5	− 0,2	0,2	—	—	—	—
95°	2	15	0,0	0,0	0,4	1,0	2,1	3,9
		25	—	—	0,2	1,1	2,1	3,8
		5	0,0	0,0	—	—	—	—
	10	15	0,1	− 0,1	0,3	0,8	2,1	4,1
		25	—	—	0,1	0,7	1,7	4,0

Tabelle X.

Änderung des Mehrgewichtes mit der Abscheidungstemperatur.

Abgeschieden PbO_2	Stromstärke	Säurekonzentration	Bei 20°	Bei 60°	Bei 95°
			Abscheidungstemperatur beträgt das Mehrgewicht nach dem II. Trocknen		
g	Amp.	Vol.-%	*mg*	*mg*	*mg*
0,05	0,8	5	0,0	0,1	− 0,1
		15	0,1	0,1	0,1
	2	5	0,0	− 0,2	− 0,2
		15	− 0,2	− 0,2	0,0
	10	5	0,0	0,0	0,0
		15	− 0,1	0,1	0,1
0,1	0,8	5	0,2	0,1	0,1
		15	0,0	0,2	0,0
	2	5	0,1	0,1	0,2
		15	0,1	0,0	0,0
	10	5	0,1	0,1	0,0
		15	0,0	− 0,1	− 0,1
0,3	0,8	15	1,2	0,6	0,3
		25	1,1	0,3	0,5
	2	15	1,0	0,5	0,4
		25	1,0	0,4	0,2
	10	15	1,0	0,5	0,3
		25	0,7	0,7	0,1
0,5	0,8	15	3,0	1,6	0,9
		25	2,6	1,8	0,9
	2	15	2,3	1,5	1,0
		25	2,5	1,8	1,1
	10	15	2,3	1,8	0,8
		25	2,5	1,7	0,7
0,7	0,8	15	4,4	3,3	1,8
		25	4,4	3,2	2,2
	2	15	4,1	3,3	2,1
		25	4,4	3,0	2,1
	10	15	4,4	3,0	2,1
		25	4,1	2,9	1,7
1,0	0,8	15	9,6	6,3	4,2
		25	10,0	6,2	4,0
	2	15	9,5	6,1	3,9
		25	9,2	6,1	3,8
	10	15	9,4	6,0	4,1
		25	9,8	5,9	4,0

95° Abscheidungstemperatur, jedoch mit gleichen Stromstärken und Säurekonzentrationen sowie bei gleichen Niederschlagsmengen erhaltenen Mehrgewichts angeführt. Ebenso sind in der Tabelle XI (S. 46) die mit verschiedenen Stromstärken und in der Tabelle XII (S. 47/48) die bei verschiedenen Säurekonzentrationen erhaltenen Werte des Mehrgewichtes angeführt, wobei die übrigen Abscheidungsbedingungen sowie die Mengen der Niederschläge konstant gehalten wurden. In diesen Tabellen sind lediglich die nach dem zweiten Trocknen ermittelten Mehrgewichtswerte angeführt, denn aus dem Vergleich der beiden Trocknungsarten (Tabellen II—VII, S. 36—41) geht hervor, daß die bei größeren Mengen (über 0,1 *g*) und besonders bei den bei 20° abgeschiedenen Niederschlägen die Trocknung in Alkohol und Äther nach Sand sehr abweichende und unregelmäßig schwankende Werte ergibt. Diese Trocknungsart kann daher für größere Niederschlagsmengen (über 0,1 *g*) nicht empfohlen werden.

Wie aus der Tabelle IX (S. 43) ersichtlich ist, wächst das Mehrgewicht mit der Menge des Niederschlages [Smith (16), Fischer und Vossen (24), Collin (26)]. Nach Tabelle X (S. 44) vermindert sich das Mehrgewicht bei steigender Temperatur der Abscheidung [Sand (21), Töpelmann (27)]. Wie aus Tabelle XI (S. 46) hervorgeht, beeinflußt die Stromstärke das Mehrgewicht kaum, doch ist in den meisten Fällen das Mehrgewicht bei größeren Stromstärken kleiner. Die Wirkung der Säurekonzentration ist auch sehr gering, wie die Tabelle XII (S. 47/48) zeigt; eine strenge Regelmäßigkeit ist zwar nicht bemerkbar, doch wurde in den meisten Fällen durch die Steigerung der Säurekonzentration das Mehrgewicht verringert. Das Mehrgewicht des Niederschlages wird daher praktisch nur durch die Menge des abgeschiedenen BleiIV-oxyds und durch die Abscheidungstemperatur beeinflußt. Die Wirkung der Stromstärke und Säurekonzentration ist in den Grenzen, die wegen der vollkommenen Abscheidung und der Entstehung guthaftender Niederschläge eingehalten werden müssen, gering und kann vernachlässigt werden.

Aus den Tabellen II—VII (S. 36—41) und IX—XII (S. 43—47) geht hervor, daß die durch die Abscheidungstemperatur, Stromstärke und Säurekonzentration verursachte Änderung im Mehrgewicht um so größer ist, je größer die Menge des Niederschlages ist. Bei kleinen Niederschlagsmengen (0,05 und 0,1 *g*) kann die auf das Mehrgewicht ausgeübte Wirkung der Menge des Niederschlages, Abscheidungstemperatur, Stromstärke und Säurekonzentration nicht bemerkt werden (die Abweichung schwankt zwischen —0,1 und +0,1 *mg*), da die durch diese Umstände im Mehrgewicht verursachte Änderung kleiner ist als die Wägegenauigkeit (0,1 *mg*). Daher kann für kleine Niederschlagsmengen (bis zu 0,1 *g*) ohne Rücksicht auf die Umstände der Abscheidung, sogar ohne Rücksicht auf die Art der Trocknung, der theoretische Faktor angewendet werden.

Tabelle XI.
Änderung des Mehrgewichtes mit der Stromstärke.

Abgeschieden PbO_2 g	Temperatur	Säurekonzentration Vol.-%	Bei mit 0,8 Stromstärke abgeschiedenem Niederschlag beträgt das Mehrgewicht nach dem II. Trocknen mg	2 Amp. mg	10 Amp. mg
0,05	20°	5	0,0	0,0	0,0
		15	0,1	− 0,2	− 0,1
	60°	5	0,0	− 0,2	0,0
		15	0,1	− 0,2	0,1
	95°	5	− 0,1	− 0,2	0,0
		15	0,1	0,0	0,1
0,1	20°	5	0,2	0,1	0,1
		15	0,0	0,1	0,0
	60°	5	0,1	0,1	0,1
		15	0,2	0,0	− 0,1
	95°	5	0,1	0,2	0,0
		15	0,0	0,0	− 0,1
0,3	20°	15	1,2	1,0	1,0
		25	1,1	1,0	0,7
	60°	15	0,6	0,5	0,5
		25	0,3	0,4	0,7
	95°	15	0,3	0,4	0,3
		25	0,5	0,2	0,1
0,5	20°	15	3,0	2,3	2,3
		25	2,6	2,5	2,5
	60°	15	1,6	1,5	1,8
		25	1,8	1,8	1,7
	95°	15	0,9	1,0	0,8
		25	0,9	1,1	0,7
0,7	20°	15	4,4	4,1	4,4
		25	4,4	4,4	4,1
	60°	15	3,3	3,3	3,0
		25	3,2	3,0	2,9
	95°	15	1,8	2,1	2,1
		25	2,2	2,1	1,7
1,0	20°	15	9,6	9,5	9,4
		25	10,0	9,2	9,8
	60°	15	6,3	6,1	6,0
		25	6,2	6,1	5,9
	95°	15	4,2	3,9	4,1
		25	4,0	3,8	4,0

Tabelle XII.

Änderung des Mehrgewichtes mit der Säurekonzentration des Elektrolyten.

Abgeschieden PbO_2	Temperatur	Stromstärke	Bei dem aus 5	15	25 Vol.-%iger Salpetersäure abgeschiedenen Niederschlag beträgt das Mehrgewicht nach dem II. Trocknen
g		Amp.	*mg*	*mg*	*mg*
0,05	20°	0,8	0,0	0,1	—
		2	0,0	— 0,2	—
		10	0,0	— 0,1	—
	60°	0,8	0,0	0,1	—
		2	— 0,2	— 0,2	—
		10	0,0	0,1	—
	95°	0,8	— 0,1	0,1	—
		2	— 0,2	0,0	—
		10	0,0	0,1	—
0,1	20°	0,8	0,2	0,0	—
		2	0,1	0,1	—
		10	0,1	0,0	—
	60°	0,8	0,1	0,2	—
		2	0,1	0,0	—
		10	0,1	— 0,1	—
	95°	0,8	0,1	0,0	—
		2	0,2	0,0	—
		10	0,0	— 0,1	—
0,3	20°	0,8	—	1,2	1,1
		2	—	1,0	1,0
		10	—	1,0	0,7
	60°	0,8	—	0,6	0,3
		2	—	0,5	0,4
		10	—	0,5	0,7
	95°	0,8	—	0,3	0,5
		2	—	0,4	0,2
		10	—	0,3	0,1
0,5	20°	0,8	—	3,0	2,6
		2	—	2,3	2,5
		10	—	2,3	2,5
	60°	0,8	—	1,6	1,8
		2	—	1,5	1,8
		10	—	1,8	1,7
	95°	0,8	—	0,9	0,9
		2	—	1,0	1,1
		10	—	0,8	0,7

Schluß der Tabelle S. 48.

(Schluß der Tabelle XII.)

Abgeschieden PbO_2	Temperatur	Stromstärke	Bei dem aus 5	15	25 Vol.-%iger Salpetersäure abgeschiedenen Niederschlag beträgt das Mehrgewicht nach dem II. Trocknen
g		Amp.	*mg*	*mg*	*mg*
0,7	20°	0,8	—	4,4	4,4
		2	—	4,1	4,4
		10	—	4,4	4,1
	60°	0,8	—	3,3	3,2
		2	—	3,3	3,0
		10	—	3,0	2,9
	95°	0,8	—	1,8	2,2
		2	—	2,1	2,1
		10	—	2,1	1,7
1,0	20°	0,8	—	9,6	10,0
		2	—	9,5	9,2
		10	—	9,4	9,8
	60°	0,8	—	6,3	6,2
		2	—	6,1	6,1
		10	—	6,0	5,9
	95°	0,8	—	4,2	4,0
		2	—	3,9	3,8
		10	—	4,1	4,0

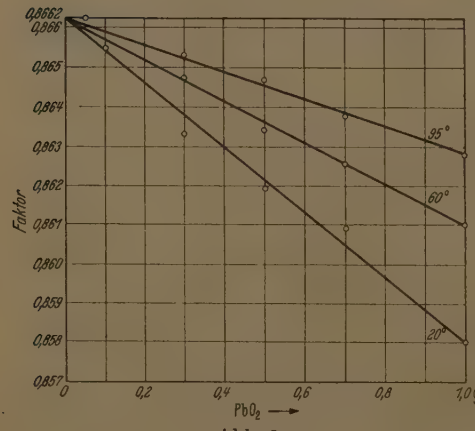


Abb. 9.

Änderung des Faktors mit der bei 20°, 60°, 95° abgeschiedenen Menge des Niederschlages nach dem Trocknen bei 220° (die Niederschläge unter 0,3 *g* wurden 1 Stde., die Niederschläge über 0,3 *g* 2 Stdn. getrocknet).

Nachdem nur die Menge des abgeschiedenen Niederschlages und die Temperatur der Abscheidung auf das Mehrgewicht (Faktoren) eine wesentliche Wirkung ausüben und die Wirkung der Stromstärken und der Säurekonzentrationen vernachlässigt werden kann, habe ich die Mittelwerte der erhaltenen Mehrgewichte der bei 20°, 60° und 95° abgeschiedenen Niederschlagsmengen berechnet und aus diesen Mittelwerten die empir-

ischen Faktoren bestimmt. So wurde für jede Menge des Niederschlages und für jede Abscheidungstemperatur ein Durchschnittsfaktor erhalten, der bei verschiedenen Stromstärken und Säurekonzentrationen gültig ist. Die gefundenen Mittelwerte der Mehrgewichte und die aus diesen berechneten Faktoren sind in der Tabelle XIII enthalten; außerdem sind die Veränderungen des Faktors in Abhängigkeit von der bei Temperaturen von 20°, 60°, 95° abgeschiedenen Niederschlagsmengen (auf Grund der Tabelle XIII) aus Abb. 9 (S. 48) zu entnehmen. Zur Ausrechnung des Bleigehaltes einer beliebigen Niederschlagsmenge können die empirischen Faktoren der Abb. 9 (S. 48) oder der Tabelle XIV (S. 50) entnommen werden. Die Tabelle XIV enthält die Mittelwerte der bei Temperaturen von 20°, 60°, 95° abgeschiedenen, für je zwei Niederschlagsmengen bestimmten Faktoren, wobei die Niederschläge nach der Trocknungsart II getrocknet wurden.

Tabelle XIII.

Mittelwerte der Mehrgewichte der bei 20°, 60° und 95° bei verschiedenen Stromstärken und Säurekonzentrationen abgeschiedenen einzelnen Mengen der Niederschläge und die aus ihnen berechneten Faktoren.

Abgeschieden PbO_2	Abscheidungstemperatur					
	20°		60°		95°	
	Mittelwerte der Mehrgewichte in Milligrammen (obere Zahl) und die aus diesen berechneten Faktoren (untere Zahl)					
	Nach I. Trocknen	Nach II. Trocknen	Nach I. Trocknen	Nach II. Trocknen	Nach I. Trocknen	Nach II. Trocknen
g						
0,05	0,1 0,8645	0,0 0,8662	0,0 0,8662	0,0 0,8662	0,0 0,8662	0,0 0,8662
0,1	0,7 0,8602	0,1 0,8654	0,1 0,8654	0,1 0,8654	0,1 0,8654	0,0 0,8662
0,3	3,8 0,8554	1,0 0,8633	1,0 0,8633	0,5 0,8647	0,5 0,8647	0,3 0,8653
0,5	7,8 0,8529	2,5 0,8619	2,8 0,8614	1,7 0,8633	1,3 0,8640	0,9 0,8647
0,7	11,1 0,8527	4,3 0,8609	5,0 0,8601	3,1 0,8625	2,8 0,8628	2,0 0,8638
1,0	16,6 0,8521	9,6 0,8580	11,0 0,8568	6,1 0,8610	5,0 0,8619	4,0 0,8628

Tabelle XIV.

Die für die bei 20°, 60° und 95° abgeschiedenen verschiedenen Mengen an BleiIV-oxyd anwendbaren Faktoren nach dem Trocknen bei 220° (Niederschläge bis 0,3 *g* 1 Stunde, Niederschläge von 0,3—1,0 *g* 2 Stunden getrocknet).

Menge des BleiIV-oxyd-Niederschlages *g*	Bei den Abscheidungstemperaturen 20°	60°	95° betragen die empirischen Faktoren
unter 0,1	0,8662	0,8662	0,8662
0,1—0,3	0,8644	0,8651	0,8657
0,3—0,5	0,8626	0,8640	0,8650
0,5—0,7	0,8614	0,8629	0,8643
0,7—1,0	0,8595	0,8618	0,8633

5. Zusammenfassung.

Bei der elektrolytischen Bestimmung des Bleis als BleiIV-oxyd scheidet sich das BleiIV-oxyd je nach den Bedingungen der Abscheidung und der Menge des Niederschlages mit wechselndem Mehrgewicht ab; es müssen daher zur Berechnung des Bleigehaltes empirische Faktoren angewendet werden.

Der Faktor nimmt mit der Menge des abgeschiedenen BleiIV-oxyds ab, wächst jedoch mit der Abscheidungstemperatur. Der Faktor wird durch die Stromstärke und Säurekonzentration innerhalb der Grenzwerte, die wegen der vollkommenen Abscheidung und der Entstehung gut haftender Niederschläge eingehalten werden müssen, kaum beeinflußt, obwohl er mit beiden etwas wächst.

Bei kleinen Niederschlagsmengen (bis zu 0,1 *g*) sind die durch die Abscheidungsumstände verursachten Mehrgewichte kleiner als die Wägegenauigkeit (0,1 *mg*); daher ist für diese Mengen ohne Rücksicht auf die Bedingungen der Abscheidung und die Arten der Trocknung der theoretische Faktor anwendbar. Für größere Mengen (über 0,1 *g*) müssen je nach der Menge des abgeschiedenen BleiIV-oxyds und der Abscheidungstemperatur die aus der Abb. 9 (S. 48) oder aus der Tabelle XIV ersichtlichen empirischen Faktoren angewendet werden. Die angegebenen Faktoren sind für Niederschläge gültig, die bis 0,3 *g* 1 Stde. und zwischen 0,3 und 1,0 *g* 2 Stdn. bei 220° getrocknet und an Netzelektroden nach Arthur Fischer abgeschieden wurden.

Das Trocknen in Alkohol und Äther nach Sand ist nur für kleinere Niederschlagsmengen (bis zu 0,1 *g*) zulässig, für größere Niederschlagsmengen kann es wegen der sehr starken Schwankung der Faktoren nicht empfohlen werden. Bei kalt (Zimmertemperatur) abgeschiedenen Niederschlägen ist diese Trocknung im allgemeinen nicht anwendbar.

Budapest, im Februar 1941.

Literatur.

1. W. C. May, vgl. diese Ztschrft. **14**, 347 (1875).
2. A. V. Pamfilov und A. A. Blagonravova, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 699 (1928).
3. A. J. Lindsey, Analyst **60**, 598 (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 203 (1936).
4. Arthur Fischer, vgl. diese Ztschrft. **50**, 443, 444 (1911).
5. C. Luckow, diese Ztschrft. **8**, 23 (1869).
6. Mansfeldsche Ober-Berg- und Hüttendirektion in Eisleben, diese Ztschrft. **11**, 1 (1872).
7. W. Hampe, vgl. diese Ztschrft. **13**, 176, 183 (1874).
8. A. Riche, Compt. rend. **85**, 226 (1877); vgl. diese Ztschrft. **17**, 216 (1878).
9. C. Luckow, diese Ztschrft. **19**, 1 (1880).
10. F. Rüdorff, Ztschrft. f. angew. Chem. 1892, S. 197.
11. I. C. Bull, diese Ztschrft. **41**, 653 (1902).
12. A. Hollard, Compt. rend. **136**, 229 (1903).
13. F. F. Exner, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 896 (1903).
14. Arthur Fischer und R. J. Boddaert, Ztschrft. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
15. A. Hollard, Compt. rend. **138**, 142 (1904).
16. R. O. Smith, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 1287 (1905); vgl. diese Ztschrft. **50**, 758 (1911).
17. H. J. S. Sand, Proc. Chem. Soc. **22**, 43 (1906); durch Chem. Zentrbl. **77**, I, 1459 (1906).
18. H. J. S. Sand, Proc. Chem. Soc. **23**, 26 (1907); Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); durch Chem. Zentrbl. **78**, I, 1460 (1907).
19. Arthur Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
20. G. Vortmann, Ann. der Chem. **351**, 283 (1907).
21. H. J. S. Sand, Chem. News **100**, 269 (1909); vgl. diese Ztschrft. **50**, 759 (1911).
22. Arthur Fischer und O. Scheen, Chem. Ztg. **34**, 477 (1910); vgl. diese Ztschrft. **50**, 760 (1911).
23. A. Ipiens, diese Ztschrft. **53**, 261 (1914).
24. Arthur Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, 2. Aufl., bearbeitet von A. Schleicher, S. 243 (1926).
25. A. Seiser, A. Necke und Herbert Müller, Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 96 (1929); vgl. diese Ztschrft. **80**, 448 (1930).
26. Ella M. Collin, Analyst **54**, 654 (1929); vgl. diese Ztschrft. **83**, 141 (1931).
27. H. Töpelmann, Journ. f. prakt. Chem. **121**, 289 (1929); vgl. diese Ztschrft. **80**, 451 (1930).
28. O. W. Holmes und D. P. Morgan, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 210 (1929); vgl. diese Ztschrft. **83**, 126 (1931).
29. W. T. Schrenk und P. H. Delano, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 27 (1931); vgl. diese Ztschrft. **87**, 217 (1932).
30. H. Bjørn-Andersen, diese Ztschrft. **89**, 178 (1932).
31. M. Garcia, Quimica e Industria **9**, 1 (1932); vgl. diese Ztschrft. **91**, 203 (1933).
32. H. Brantner und F. Hecht, Mikrochemie **14**, 30 (1933/34); vgl. auch diese Ztschrft. **95**, 162 (1933).
33. A. Necke und Herbert Müller, Angew. Chem. **48**, 259 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 125 (1936).

34. T. G. Day, P. H. Delano und W. T. Schrenk, School Mines Metallurg., Univ. Missouri, Techn. Ser. **12**, Nr. 2, 9 (1935); vgl. diese Ztschrft. **121** 432 (1941).
35. G. E. F. Lundell, Metal Progr. **35**, 383 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 481 (1939).
36. M. W. Neusstrujewa, Trav. Inst. Etat Radium (russ.) **4**, 304 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3608 (1939).
37. J. A. Scherrer, R. K. Bell und W. D. Mogerman, Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **22**, 697 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3729 (1939).
38. Arthur Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, a. a. O., S. 244.
39. A. Classen und H. Danneel, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., S. 223—228, Berlin (1927).
40. Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, II, 2, 8. Aufl., S. 963, Berlin (1932).
41. W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II. Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie, S. 231, Leipzig (1936).
42. W. D. Treadwell, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse, S. 117, Leipzig (1938).
43. Arthur Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, a. a. O. S. 246.
44. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 8. Aufl., S. 144, Leipzig (1919).
45. L. Hertelendi, Magyar. Chem. Folyóirat **45**, 156 (1939).

Jodometrische Bestimmung von Erdalkalihydroxyden in Anwesenheit von Carbonaten.

Von

Dionys Köszegi und Andreas Solt.

Mitteilung aus dem Organisch- und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Horthy Miklós-Universität, Szeged.

[Eingegangen am 27. März 1941.]

ManganII-hydroxyd wird bekanntlich durch gasförmigen Sauerstoff zu ManganIII-hydroxyd oxydiert. Auf diese Reaktion gründet sich das Verfahren von L. W. Winkler[1]) zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Das aus dem im Überschuß verwendeten ManganII-hydroxyd entstehende ManganIII-hydroxyd wird von Winkler jodometrisch bestimmt und aus der Menge des ausgeschiedenen Jods auf die Menge des absorbierten Sauerstoffs geschlossen.

Diese Bestimmung nach Winkler wird in Gegenwart von überschüssigen Mengen an Alkalilauge und selbstverständlich auch von überschüssigen Mengen von ManganII-salz durchgeführt. Der vorhandene Sauerstoff wird nur dann erfaßt, wenn er beständig ManganII-hydroxyd

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2843 (1888); vgl. diese Ztschrft. **28**, 366 (1889).

in der Lösung vorfindet. ManganII-hydroxyd entsteht aber nur in Gegenwart von Hydroxyl-Ionen. Es folgt daraus, daß bei Mangel an Hydroxyl-Ionen und Überschuß an ManganII-Ionen und an Sauerstoff sich nur so viel ManganII-hydroxyd bildet, wie der Menge an vorhandenen Hydroxyl-Ionen entspricht. Das Verfahren würde also unter diesen Bedingungen die quantitative Bestimmung der Hydroxyl-Ionen gestatten.

Das Verfahren schien besonders zur quantitativen Bestimmung von Alkali- und Erdalkalihydroxyden in Gegenwart der entsprechenden Carbonate geeignet zu sein. Unsere Versuche hinsichtlich der Bestimmung der Alkalihydroxyde in Gegenwart von Alkalicarbonat schlugen jedoch infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von denjenigen Hydroxyl-Ionen, die infolge der Hydrolyse der Carbonate entstanden, fehl. Bei alleiniger Anwesenheit von Erdalkalimetallen führten sie aber zum erwünschten Erfolg.

Folgende Umsetzungen spielen sich während der Reaktion ab:

1. $2\,OH' + Mn^{\cdot\cdot} = Mn(OH)_2$.
2. $2\,Mn(OH)_2 + H_2O + O = 2\,Mn(OH)_3$.
3. $Mn(OH)_3 + 3\,HCl = MnCl_2 + 3\,H_2O + Cl$.

Im Sinne dieser Vorgänge bindet jedes ManganII-Ion zwei Hydroxyl-Ionen und das aus dem so entstandenen ManganII-hydroxyd durch Oxydation hervorgegangene ManganIII-hydroxyd setzt bei der jodometrischen Bestimmung ein Atom Chlor in Freiheit. Hinsichtlich der Hydroxyl-Ionen-Bestimmung entsprechen also jedem Chlor- bzw. Jodatom zwei Hydroxyl-Ionen. Demgemäß stimmen die Äquivalentgewichte der Erdalkalihydroxyde mit ihren Molgewichten überein und die der Alkalihydroxyde betragen das Doppelte ihrer Molgewichte.

Die praktische Durchführung des Verfahrens ist folgende:

Man wägt etwa 0,1—0,3 *g* Substanz ab, bringt sie in einen 150 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, der mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen ist, und schüttelt sie nach Zugabe von 15—20 Glasperlen mit 20—30 *ccm* kohlendioxydfreiem Wasser 5 Min. hindurch. Danach setzt man 5 *g* pulverisierten Rohrzucker des Handels zu, verschließt den Kolben mit dem Stopfen und schüttelt weitere 15 Min., während man die an den Wandungen des Kolbens haftenden Körnchen mit kohlendioxydfreiem Wasser mehrfach auf den Boden des Kolbens spült. Nun gibt man zuerst 3 *ccm* ManganII-chlorid-Lösung (1 Teil $MnCl_2.4\,H_2O$:2 Teilen Wasser) und nach 10 Min. langem Schütteln 1 *ccm* 30%iges Wasserstoffperoxyd zu. Zur vollständigen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds schüttelt man die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit noch weitere 5 Min. lang und titriert nach Zusatz von 1 *g* Kaliumjodid und 20 *ccm* verdünnter Salzsäure das in Freiheit gesetzte Jod mit einer 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung. Gegen Ende der Titration werden 2 *ccm* 1%ige Stärke-

lösung als Indikator zugesetzt. Berechnung: $Me(OH)_2\% = \frac{a \cdot 100}{c \cdot f}$, wobei a die eingewogene Substanz, c die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, f den Faktor des betreffenden Alkalihydroxyds, der sich auf 0,05 n-Lösung bezieht, bedeuten

[$Ba(OH)_2$: 0,00856, $Sr(OH)_2$: 0,00608, $Ca(OH)_2$: 0,0030].

Die Genauigkeit des Verfahrens wurde in folgender Weise kontrolliert: Zuerst wurde nach der Methode von Fresenius-Classen[1]) das Carbonat bestimmt, dann wurde in einer zweiten Einwage die gesamte Menge an Carbonat und Hydroxyd alkali-acidimetrisch festgestellt. Die Menge des Hydroxyds konnte dann aus den beiden Versuchsdaten berechnet werden.

Zum Beweis dessen, daß unser Verfahren gegenüber den bisher bekannten Methoden Vorteile hat, wurden nach der Methode von I. Tananaeff[2]), die dem Wesen nach mit der Methode von M. Lenglen[3]) übereinstimmt, vergleichende Bestimmungen durchgeführt. Das mit Rohrzucker in Lösung gebrachte Calciumoxyd wird mit 0,5 n-Salzsäure in Gegenwart von Phenolphthalein unter Ausschluß von Kohlendioxyd titriert. Als Ausgangsmaterial wurde reines, aus Marmor gebranntes Calciumoxyd verwendet, mit dem drei verschiedene calciumcarbonathaltige Mischungen hergestellt wurden.

Von der reinen Substanz haben wir zur Bestimmung des Calciumcarbonats nach Fresenius-Classen 2,0000 *g*, von den Mischungen nur 1,0000 *g* Substanz abgewogen.

Nummer der Substanz	Die durch die Methode von Fresenius- Classen und durch die alkalimetrische Brutto-Titration ermittelte Calciumhydroxyd-Menge %	Methode Tananaeff %	Neue jodometrische Methode %
I	91,980	91,474	91,864
	91,980	91,544	91,994
II	46,026	45,630	46,130
	46,166	45,922	46,130
III	23,232	23,050	23,136
	23,130	22,927	23,136
IV	9,260	9,050	9,380
	9,340	9,150	9,300

[1]) A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie II, 653 (1903). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. **5**, 660 (1932); vgl. diese Ztschrft. **101**, 372 (1935). — [3]) Ann. falsific. **26**, 359 (1933); vgl. diese Ztschrft. **101**, 373 (1935).

Es ist zu beachten, daß bei Verwendung von Substanzen mit größerem Carbonatgehalt die zum Freimachen des Jods notwendige Salzsäure unter Außenkühlung der Flüssigkeit, die den Niederschlag enthält, zuzugeben ist. Dadurch wird ein etwaiger Jodverlust durch Verflüchtigung infolge der Reaktionswärme und des starken Aufbrausens des Reaktionsgemisches ganz sicher vermieden.

Da die Methode von P. Schläpfer und R. Bukowski[1]), ferner die durch S. Rordam[2]) modifizierten äthylenglykolischen Verfahren ebenfalls alkalimetrische Methoden, außerdem aber langwierig sind, haben wir die vergleichenden Titrationen auf diese nicht ausgedehnt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen hinsichtlich Barium- und Strontiumhydroxyd sind folgende:

Substanz	$Ba(OH)_2$ bzw. $Sr(OH)_2$, bestimmt nach der Fresenius-Classen-Methode und nach der Brutto-Titration %	Neue jodometrische Methode %
$Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ (I) .	43,44	43,60
„ „ (II)	16,72	16,79
$Sr(OH)_2 . 8 H_2O$ (I) .	45,83 45,77	45,87 45,83
„ „ (II)	32,69 32,56	32,51 32,51

Zu den Bariumhydroxydbestimmungen haben wir ein älteres Präparat „pro analysi" gebraucht, und zwar die daraus ausgewählten, verhältnismäßig gut erhaltenen Krystalle.

Die Substanzen haben wir selbstverständlich in beiden Fällen gleichmäßig pulverisiert. Zu der Strontiumbestimmung haben wir „Strontium hydricum purissimum Merck" benutzt, das wir später mit dem aus dem Hydroxyd durch Einwirkung von Kohlendioxydgas gewonnenen Strontiumcarbonat gemischt haben.

Zu diesen Bestimmungen haben wir etwa je 0,3 *g* Substanz eingewogen und diese mit etwa 5 *ccm* kohlendioxydfreiem Wasser in Gegenwart von Glasperlen in einem mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyerkolben 5 Min. hindurch geschüttelt. Dann haben wir zu der trüben Flüssigkeit 5 *g* Rohrzucker gegeben und die jodometrische Bestimmung in der besprochenen Weise durchgeführt. Zu der Suspendierung der Substanz verwenden wir deshalb nur wenig Wasser, weil sich Barium- und

[1]) Ber. d. eidgenöss. Materialprüfungsanstalt in Zürich Nr. 63 (1933); vgl. diese Ztschrft. **109**, 450 (1937). — [2]) Rock Products **40**, Nr. 8, S. 72 (1937); vgl. diese Ztschrft. **118**, 62 (1939/40).

Strontiumhydroxyd auf diese Weise viel feiner verteilen, als wenn gleich im Anfang viel Wasser verwendet wird. Die Resultate sind in diesem Falle viel genauer.

Die Menge des Wassers muß natürlich nach dem Zusatz des Zuckers bei dem Abspülen in der Weise ergänzt werden, daß sich der Zucker und das Barium- bzw. das Strontiumhydroxyd auflösen können. Dazu sind 20—30 *ccm* Wasser notwendig. Endlich bemerken wir noch, daß das Verfahren nicht nur verhältnismäßig einfach ist, sondern daß man es auch rasch nennen kann; im ganzen nimmt es $^3/_4$ Stdn. in Anspruch.

Die spektralanalytische Untersuchung des Silbers.

Bestimmung von Gold, Kupfer, Zinn, Wismut, Blei und Zink in Silber.[1])

Von

F. de Boer.

[Eingegangen am 10. Oktober 1940.]

Die Schwierigkeit, zwischen Silberelektroden einen regelmäßigen Funkenübergang zu erreichen, kann behoben werden, wenn man den Funken in einem Chlorwasserstoff-Luftgemisch übergehen läßt.

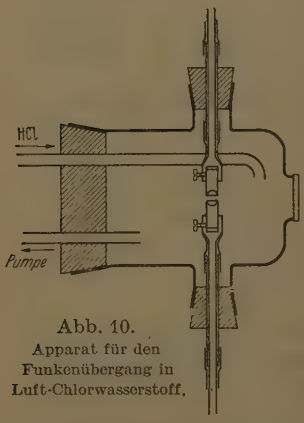


Abb. 10.
Apparat für den Funkenübergang in Luft-Chlorwasserstoff.

Für die Zufuhr des Chlorwasserstoff-Luftgemisches in die Funkenstrecke dient eine besondere Vorrichtung, die in Abb. 10 gezeigt ist. Das aus Pyrexglas bestehende Gefäß trägt auf der einen Seite ein Quarzfenster, die andere Seite ist mit einem Gummistopfen verschlossen. Der Gummistopfen hält das gegen die Funkenstrecke umgebogene Zuleitungsrohr und das kurze Ableitungsrohr im Gefäß fest. Die Form des Gefäßes ist so gewählt, daß das von den Gefäßwänden reflektierte Licht des Funkens nicht auf den Spalt des Spektrographen fallen kann. Die Elektroden werden durch Gummistopfen in den oben und unten an das Gefäß angeschmolzenen Rohrstücken gehalten. Sie bestehen aus versilbertem Kupfer und sind durch darübergezogene Gummischlauchstücke vor der Einwirkung des Chlorwasserstoffs geschützt. Den Chlorwasserstoff-Luftstrom

[1]) Die Abhandlung stellt größtenteils eine Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse der Dissertation von F. de Boer (Amsterdam 1939) dar.

stellt man her, indem man Luft nacheinander durch konz. Salzsäure, konz. Schwefelsäure und über Calciumchlorid leitet. Mittels einer an das kurze Ableitungsrohr angeschlossenen Wasserstrahlpumpe wird das getrocknete Gasgemisch der im Gefäß eingeschlossenen Funkenstrecke zugeführt.

Zur Lichtanregung wurde der von H. W. Deinum[1]) beschriebene Funkenerzeuger verwendet. Abb. 11 zeigt das Schaltschema des Funkenerzeugers.

Der für die Bestimmungen geeignete Spektrenbereich liegt zwischen 3050 und 2500 Å. In diesem Bereich tritt jedoch nur die Silberlinie 2824,40 auf, die gegenüber den Analysenlinien, die meist Bogenlinien sind, invariant ist. Die Silberlinie ist aber in vielen Fällen für die Analyse nicht brauchbar, da sie durch die ziemlich starke Kupferlinie 2824,37 überdeckt

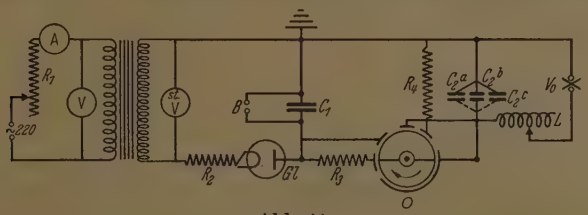


Abb. 11.

Schaltschema für den Funkenerzeuger.

R_1 Regulierwiderstand; A Ampèremeter; V Voltmeter; stV statisches Voltmeter 20000 V maximal; R_2 Widerstand von etwa 60000 Ω; B Löschfunkenstrecke; R_3 und R_4 Widerstände von etwa 9500 Ω; C_2a, C_2b und C_2c Kapazitäten von 1500, 3000 und 6000 *cm*; L Selbstinduktion 0 bis 1914 μH; V_0 Funkenstrecke; Gl Gleichrichter; C_1 Kapazität 20000 bis 25000 *cm*; 0 Unterbrecher, 1500 Umdrehungen in der Minute.

wird. Da außerdem die Genauigkeit der Analysen vermindert wird, wenn die Intensitäten der zu vergleichenden Linien stark voneinander abweichen oder wenn die Linien im Spektrum weiter voneinander entfernt liegen, so wird die Silberlinie 2824 nur in wenigen Fällen als Vergleichslinie dienen können. Die genannte Silberlinie zeigt jedoch einen anderen Charakter als die anderen Silberlinien. Dadurch ist es möglich, die Genauigkeit der Bestimmung wieder zu steigern. Die hierbei angewendete Methode stammt von V. V. Naedler[2]). Die meist als Bogenlinien auftretenden Analysenlinien bilden mit den Silberlinien, die Funkenlinien sind, variante Linienpaare, deren Intensitätsverhältnisse also von den Entladungsbedingungen abhängen. In derselben Weise wird aber auch das Intensitätsverhältnis der Silberlinien 2824,40 und 2799,84 beeinflußt, so daß das letztere Verhältnis eine Kontrolle für die Funkenentladung ist und zu Korrekturen herangezogen werden kann. In Abb. 12 (S. 58) sind die Inten-

[1]) Dissertation, Amsterdam 1938. — [2]) Compt. rend. Doklady (russ.) 4, 23 (1935).

sitätsverhältnisse dargestellt. Nähert sich der Gehalt des Zusatzstoffes in der zu untersuchenden Probe dem Gehalt, den eine reinere Vergleichsprobe besitzt, so wird man durch Extrapolation aus der log I- und log c-Kurve den gesuchten Gehalt bestimmen können. Hierzu muß man allerdings die Form der Kurve kennen. Es konnte gezeigt werden[1]), daß die Funktion der Intensität I und der Konzentration c eine Gerade darstellt, die eine Neigung von 45^0 besitzt. Es ist also $\log I/\log c = 1$. Die Selbstabsorption in der Dampfwolke, die sich zwischen den Elektroden bildet, kann zu Abweichungen von der Gesetzmäßigkeit Anlaß geben.

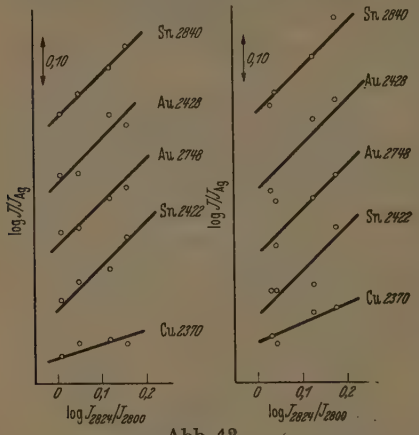


Abb. 12.

Übereinstimmung zwischen den Änderungen der Intensitätsverhältnisse der Analysenlinien (Vergleichs-Funkenlinien) und der Silberbogen- und Silberfunkenlinien (Ag B 2824 u. Ag II 2800). Links Konzentration von 0,3%, rechts von 1%. (Die Linie des Kupfers I, II 2870 zeigt die Eigenschaften einer Funkenlinie.)

Bei geringen Gehalten an Zusatzmetallen treten noch andere Schwierigkeiten auf, namentlich dann, wenn die Schwärzung des kontinuierlichen oder des Bandenspektrums des Hintergrundes die Messung der Intensität schwacher Analysenlinien beeinträchtigt. Die Stärke des Hintergrundes bedingt dann den geringsten gerade noch meßbaren Gehalt an Verunreinigungen. In dem Falle, daß die Stärke I_H des Hintergrundes bei der Intensitätsmessung nicht berücksichtigt wird, ergibt sich an Stelle der Gleichung

$$\log I = \log c + \text{Konstante}$$

die Beziehung

$$\log (I + I_H) = \log c + \text{Konstante}.$$

Ist für eine bestimmte Konzentration das Verhältnis der Intensität I der Linien und der Schwärzungsgrad I_H des Hintergrundes bekannt, so kann man die Kurve konstruieren (Abb. 13). Dadurch, daß man die Stärke des

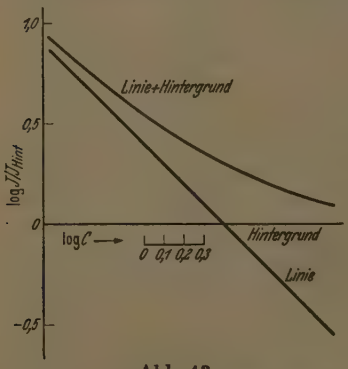


Abb. 13.

log I- und log c-Kurve bei relativ starkem Hintergrund des Spektrums.

[1]) F. de Boer, Ztschrft. Elektrochem. 46, 591 (1940).

Hintergrundes in Rechnung stellt, ist es möglich, die normale Kurve wieder zu gewinnen; es zeigt sich aber, daß dadurch die Genauigkeit der Analyse in den meisten Fällen beträchtlich herabgesetzt wird.

Die oben angeführte Form der Eichkurve kann auch auftreten, wenn die Stärke des Hintergrundes eine Verringerung der Steilheit der Kurve noch nicht erwarten läßt. Es ist dann offenbar auf andere Weise eine konstante (d. h. konzentrationsunabhängige) Intensität zu der der Analysenlinie zugezählt worden. Dies ist z. B. der Fall, wenn eine schwache Linie des Grundmetalls mit der Analysenlinie koinzidiert. Bei der Bestimmung von geringsten Mengen von Verunreinigungen können z. B. die Linien des Bandenspektrums störend sein. Ob eine solche Störung vorliegt, kann man durch die Untersuchung einer reineren Probe des Grundmetalls verfolgen. Auch kann man durch Änderung der Selbstinduktion prüfen, ob die betreffende Linie den Charakter einer Bogen- oder einer Funkenlinie aufweist, weil die letzten Linien ausgesprochene Bogenlinien sind.

Würde man für die betreffende Linie einen deutlichen Bogencharakter finden, so ist es offenbar, daß nicht die obengenannte Störung vorliegt, sondern daß der konzentrationsunabhängige Anteil der Intensität von dem eigenen Zusatzelement stammt. Dies ist der Fall, wenn die zur Aufstellung der Eichkurve benutzte Konzentration des Zusatzelements nicht dem tatsächlichen Gehalt entspricht, weil das für die Herstellung der Probe benutzte Grundmetall noch Verunreinigungen enthalten hat. In diesem Fall kann aus der Abweichung der Gehalt des Grundmetalls berechnet werden, wie es weiter unten für Gold ausgeführt wird.

Für die Bestimmung des Goldes in Silber wurde eine Silberprobe mit dem gesuchten Goldgehalt x verwendet. Die Probe erhielt noch einen Zusatz von 0,003% Gold. Gemessen wurden die Intensitäten der letzten Linien des Goldes 2675,95 gegen die Silberlinie 2688,4 Å. Für den Einfluß des Hintergrundes und für die Änderung der Entladung des Funkens wurden Korrekturen angebracht.

Die benutzten Zahlenwerte sowie die Ergebnisse sind in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I.

Gehalt	x + 0,003%	x %
$\log I_{2676} + \text{Hintergr.} - \log I_{2688}$ . . .	+ 0,23 + 0,20	+ 0,06 + 0,15
$\log I_{2676} + \text{Hintergr.} - \log \text{I Hintergr.}$.	+ 0,60 + 0,53	+ 0,37 + 0,35
$\log I_{2676} - \log I_{2680}$	+ 0,11 + 0,05	— 0,18 — 0,11
$\log I_{2824} - \log I_{2800}$	— 0,08 — 0,12	— 0,12 — 0,04
$\log I_{2676} - \log I_{2680}$ (korr.)	+ 0,19 + 0,17	— 0,06 — 0,07
Mittel:	+ 0,18	— 0,06[5]

Mit Hilfe der obigen Gleichung findet man:

$$\log (x + 0{,}003) = \log x + 0{,}24\ (\pm 0{,}03)$$
$$x = 0{,}004 \pm 0{,}0006\%.$$

Die für die Untersuchungen verwendeten Legierungen mit einem Gehalt an Gold, Kupfer und Zinn wurden im elektrischen Ofen durch Verschmelzen von Silber mit den genannten Metallen in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Die so hergestellten Proben hatten folgende Gehalte an den Zusatzmetallen: 3; 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01 und 0,003 Gewichtsprozente. Die 3%ige Legierung wurde durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen der Metalle erhalten, während die übrigen Legierungen durch Verschmelzen der 3%igen Legierung mit Silber hergestellt wurden. Das hierzu benutzte Silber enthielt Kupfer und Gold als Verunreinigungen, die spektrographische Untersuchung ergab folgende Gehalte für die Verunreinigungen: 0,009 bis 0,006% Kupfer, 0,004% Gold und höchstens 0,001% Zinn. Die Zusatzmetalle enthielten weniger als 0,5% Verunreinigungen.

Die Blei-, Wismut- und Zinklegierungen wurden mit denselben schon genannten Gehalten wie die Gold-Silberlegierungen hergestellt. Das Zusammenschmelzen der Legierungsbestandteile geschah in evakuierten Quarzröhren wegen ihrer großen Flüchtigkeit. Um einer gegenseitigen Beeinflussung der Linienintensitäten der Zusatzmetalle vorzubeugen, wurden diese Metalle zur Herstellung der Proben mit größeren Gehalten nicht zusammen in Silber gelöst, sondern es wurden für jedes Zusatzelement gesonderte Proben zusammengeschmolzen. Das für die Herstellung der Proben benutzte Silber enthielt 0,02—0,01% Kupfer und 0,008—0,005% Gold. Der Gehalt des Silbers an den übrigen Metallen konnte nicht genau festgestellt werden, da reinere Silberproben nicht vorhanden waren. Als Höchstgehalte können jedoch angegeben werden: 0,001% Zinn, 0,003% Wismut, 0,003% Blei und 0,015% Zink.

Über die Ausführung der Bestimmungen werden noch folgende Angaben gemacht[1]):

Spektrograph	Hilger E 316
Elektrodenform	Dachform, Abfunkfläche 1×5 mm
Elektrodenabstand	1,6 mm
Spektrographenspalt	0,03 mm
Spannung	10 KV auf Vorkapazität
Vorkapazität	25000 cm
Funkkapazität	6000 cm
Selbstinduktion	1000 μ H
Abfunkzeit	1 Min.

[1]) Die Dissertation von F. de Boer enthält die mit dem Photometer erhaltenen Meßergebnisse sowie Tabellen zur visuellen Analyse.

Belichtungszeit . . . . . 6 oder 10 Min.
Atmosphäre . . . . . Luft mit Chlorwasserstoff
Vergrößerung des Photometers . 10 x
Photometerspalt . . . . . 0,25 mm
Korrektion . . . . . $-\log I_{2824}/I_{2800}$.

Die Belichtungszeit betrug bei den Legierungen bis zu 0,1% 6 Min. und für die Legierungen mit geringeren Gehalten an Zusatzelementen

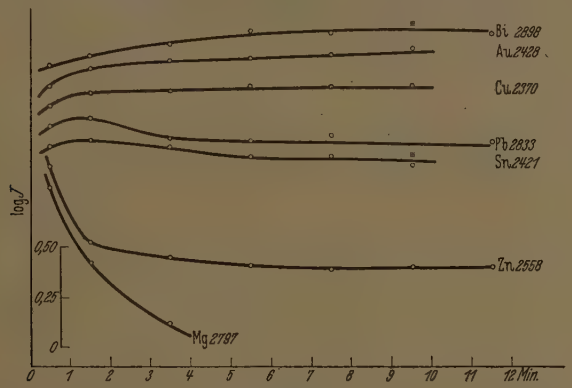


Abb. 14.
Abfunkkurven für eine Konzentration von 1% (Magnesium war in den Legierungen nicht enthalten).

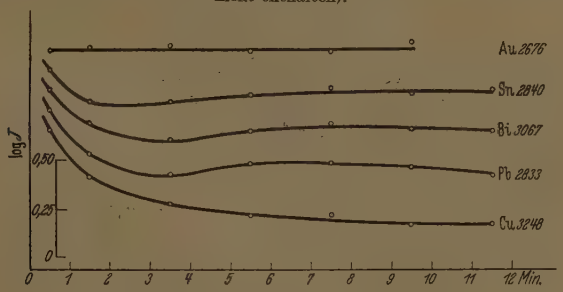


Abb. 15.
Abfunkkurven für eine Konzentration von 0,01%.

10 Min. Die in Abb. 14 und 15 wiedergegebenen Abfunkkurven zeigen, daß dann der Unterschied im log I etwa 0,02 beträgt. Er wurde bei der Konstruktion der Kurven nicht berücksichtigt, da er zu gering ist, um auf den Verlauf der Kurven von wesentlichem Einfluß zu sein. Zwischen den verschiedenen Konzentrationen zeigen die Abfunkkurven ziemlich große Unterschiede, offenbar ändert sich der stationäre Zustand der Oberfläche. Zu beachten ist, daß bei den verschiedenen Konzentrationen nicht immer

dieselben Linien verwendet wurden. Die Kurven zeigen auch keine Korrelation mit der Flüchtigkeit der Metallchloride. Die starke Abnahme der Intensität der Magnesiumlinie mit der Abfunkzeit liefert den Beweis, daß der Zimmerstaub in wenigen Minuten entfernt ist.

Aus den Abfunkkurven ist ferner zu ersehen, daß man bei noch längerer Abfunkzeit die Ergebnisse noch verbessern kann, besonders bei größeren Zink- und bei niedrigen Kupfergehalten. Da die Dauer der Analyse dadurch größer wird, die Schnelligkeit des Verfahrens aber einen der wichtigsten Vorzüge der Spektralanalyse darstellt, wurde die Abfunkzeit möglichst klein gehalten.

Eine Übersicht über die Analysenergebnisse gibt die Tabelle II. Neben den Angaben über den Konzentrationsbereich und die Genauigkeit enthält sie für die Analysenlinien diejenige Konzentration, bei der die Intensität der Linie mit der des Hintergrundes gleich wird. Bei kleineren Konzentrationen als den angeführten nimmt die Genauigkeit der Bestimmung beträchtlich ab. Die angegebenen mittleren Fehler der einzelnen Messungen beziehen sich auf Gehalte, die über der Grenzkonzentration liegen. Die Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten angegeben.

Tabelle II.

Linienpaare *)	Intensität gleich ($I_1 = I_2$) bei %	Grenze %	Strecke %	Mittl. Fehler %
Au I 2748,26 — Ag II 2743,9	0,70	—	3 — $0{,}1^5$	6
Au I 2675,95 — Ag F 2681,4	0,038	—	$0{,}1^5$ — 0,01	10
Au I 2675,95 — Ag 2688,4	0,003	0,003	0,02 — 0,001	10
Cu I, II 2369,88 — Ag II 2362,19	0,045	0,3	3 — 0,2	7
Cu I 3247,55 — Ag II 2929,3	0,01	0,002	0,2 — 0,001	25
Sn I 2421,70 — Ag II 2420,12	5	0,2	— 0,3	8
Sn I 2839,99 — Ag II 2799,64	0,071	—	0,3 — 0,03	10
Sn I 2839,99 — Ag F 2786,5	$0{,}003^5$	0,003	0,03 — 0,003	12
Bi I 2989,04 — Ag II 2929,3	4	—	— 1	9
Bi I 3067,73 — Ag II 2929,3	0,15	—	1 — 0,03	9
Bi I 3067,73 — Ag B 2938,5	0,029	0,008	0,03 — 0,005	12
Pb I 2577,28 — Ag B 2575,5	1,2	—	3 — 0,3	9
Pb I 2833,07 — Ag II 2815,6	0,077	—	0,3 — 0,03	12
Pb I 2833,07 — Ag F 2786,5	—	0,01	0,03 — 0,005	10
Zn II 2557,96 — Ag II 2535,3	2,6	—	— 1	9
Zn I 3345,0 — Ag B 3542,5	0,20	—	1 — 0,05	13

*) Die Wellenlängen und die Bezeichnung der Spektrallinien sind nach H. Kayser und R. Ritschl, Tabellen der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, 2. Auflage (1939), angegeben.

Nur für eine der oben angegebenen Aufnahmeserien wurde der Funken in Luft ohne Chlorwasserstoff benutzt, und zwar bei der Bestimmung von niedrigen Kupfergehalten, weil wegen der relativ großen Intensität der Kupferlinien eine kurze Abfunkzeit genügt. Aus der Abfunkkurve, die man von dem in Luft-Chlorwasserstoff übergehenden Funken erhält, ist zu vermuten, daß man vielleicht in diesem Gasgemisch mit einer Abfunkzeit von 8 Min. und einer Belichtungszeit von 2 Min. noch bessere Ergebnisse erzielen wird. Allerdings werden die schlechten Ergebnisse in diesem Falle auch von anderen Ursachen herrühren, z. B. von dem großen Unterschied in den Wellenlängen und in der Intensität der Analysen- und Vergleichslinien.

Bei den niedrigen Zinkgehalten ist es nicht ausgeschlossen, daß die Calciumlinie 3344,49 gestört hat; die anderen in Betracht kommenden Zinklinien werden aber von den letzten Linien des Natriums und des Silbers gestört.

In zwei Versuchsreihen, und zwar bei der Kupferlinie 2369,88 und der Zinklinie 2557,96, wurden nicht die Silberlinien 2824 und 2800 für die Korrektur verwendet, weil die Analysenlinien Funkenlinien darstellen und mit den Silberlinien invariante Linienpaare bilden. Auch bei der Kupferlinie 3247,55 wurde die Silberlinie 2824 nicht zum Vergleich herangezogen, weil die Kupferlinie so stark ist, daß sie nicht mit der Silberlinie auf einer Platte gemessen werden kann.

Zusammenfassung.

Die spektralanalytische Bestimmung von Gold, Kupfer, Zinn, Wismut, Blei und Zink in Silber ist nur schwierig auszuführen, da als Vergleichslinien nur Funkenlinien des Silbers zur Verfügung stehen. Mit Hilfe der Methode von V. V. Naedler ist jedoch eine einigermaßen genaue Analyse möglich. Der Gebrauch der Regel $\log I = \log c + \text{Konstante}$ für die Extrapolation zur Bestimmung der kleinsten Gehalte wird besprochen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A. H. W. Aten und Herrn Dr. H. W. Deinum herzlichst für das Interesse, das sie dieser Arbeit gezeigt haben. Herr D. W. van Emden † hat mir viel Hilfe erwiesen.

Amsterdam, Laboratorium voor Analytische Scheikunde.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Über Berechnung von Blindversuchen beim Titrieren berichtet F. W. Glaze[1]). Er zitiert zunächst B. Park[2]), der bei einer Reihe von Titrationen unter genau gleichen Versuchsbedingungen, ausgenommen der angewendeten Menge des Musters, den Wert des Blindversuches durch Extrapolieren berechnen konnte. Die Ergebnisse stellte er graphisch durch eine gerade Linie im Koordinatennetz dar. Zieht man eine solche gerade Linie durch die gefundenen Punkte, so zeigt sich eine beträchtliche Unsicherheit betreffs ihrer genauen Ortsbestimmung, und eine deutliche Abweichung erscheint über den scheinbaren Wert für den Blindversuch, wie man ihn durch graphisches Extrapolieren bestimmt hatte. In einem solchen Fall kann auch ein bemerkenswerter Fehler entstehen, wenn man den Blindversuch nach der Methode von B. Park[2]) berechnet, weil die aus den anliegenden Punkten errechneten Konstanten den gleichen Wert ergeben wie die aus den weitab liegenden Punkten errechneten. Daher ist vorzuziehen, die Kurve zu den Punkten nach der Methode der kleinsten Quadrate zu ziehen. Geht man von der Gleichung:

$$t = a\,s + t_o \quad [1]$$

aus, in der t der Titrationswert in Kubikzentimetern, s das Volumen oder Gewicht des angewendeten Musters, a der Titrationswert für die Einheit des Musters und t_o der Blindversuch in Kubikzentimetern ist, und macht n Titrationen, jede mit einer anderen Gewichtsmenge des Musters, so kann man zeigen, daß

$$t_o = \frac{\Sigma s^2 \Sigma t - \Sigma s \, \Sigma s\, t}{n \Sigma s^2 - (\Sigma s)^2} \text{ ist } [2].$$

Wenn es bequemer ist, die Muster in der Reihenfolge von 1 : 2 : 3 usw. auszuwägen oder abzumessen, so kann man folgende einfachere Formel benutzen: $t_o = \frac{2\,\Sigma^1 n - 1\,(t)}{n - 1} - t\,n$ [3]. Man kann diese Formel für Angaben, wie sie B. Park berichtet, mit bedeutend geringerer Rechenarbeit und dabei mit weit größerer Genauigkeit benutzen. Der Verfasser gibt folgendes Beispiel, wobei er steigende Mengen einer Zinklösung mit Ferrocyankaliumlösung titriert:

Titration Nr.	Verbrauchte *ccm* Ferrocyankaliumlösung	Gewicht des Musters	*ccm* Zinklösung
t^1	9,75	S_1	10
t^2	19,13	S_2	20
t^3	28,50	S_3	30
t^4	37,87	S_4	40

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 14 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 32 (1936); vgl. diese Ztschrft. **113**, 343 (1938).

Setzt man diese Titerzahlen in Gleichung [3] ein, so erhält man:

$$t_o = \frac{2\,(9{,}75 + 19{,}13 + 28{,}50)}{3} - 37{,}87 = 0{,}38.$$

Da die Ergebnisse dieser Erläuterung fast völlig in einer Linie zusammenfallen, so liefern auch alle die oben angeführten Methoden (die graphische, die nach Formel [2] oder Formel [3]) das gleiche Ergebnis, und der praktische Vorteil der Gleichung [3] liegt nur in ihrer Kürze. Ist dagegen in den Ergebnissen eine bemerkbare Streuung, so ist es zur Erlangung größerer Genauigkeit wichtig, die Methode der kleinsten Quadrate anzuwenden.

Eine andere Formel wendet der Verfasser für die Titrationen einer Borsäurelösung mit Bariumhydroxydlösung an, bei der die graphische Aufzeichnung die deutliche Abweichung zeigt, nach der für t_o statt der berechneten Zahl 0,27 *ccm* die Zahl 0,415 *ccm* erhalten wird. Deshalb wird Gleichung [1] umgeändert wie folgt: $t = b\,s^2 + a\,s + c$, [4], wobei c für t_o gesetzt wird, insofern es nicht länger den Blindversuch vorstellt, sondern nur den Schnitt mit der t-Achse. Setzt man die gewonnenen Werte einer Titrationsreihe in Gleichung [4] ein und löst die Konstanten mittels der Methode der kleinsten Quadrate auf, so erhält man Ergebnisse, die dem bestimmten Wert sehr nahe liegen. Man kann diese Gleichungskurve auf eine sehr erweiterte Skala aufzeichnen; hat man dann bei den übrigen Titrationen stets unter gleichmäßigen Bedingungen gearbeitet, so ist eine weitere Berechnung mittels der Methode der kleinsten Quadrate unnötig. Es ist aber angezeigt, daß, wenn bei einem Titrationsergebnis etwas fraglich ist, man die graphische Methode anwenden sollte, ehe man entscheidet, welche der oben genannten Methoden zur Richtigstellung des Blindversuchs anzuwenden ist oder sogar vor der Annahme, der Blindversuch sei ordnungsgemäß bestimmt. Soll die Methode des Extrapolierens des Blindversuchs von Wert sein, so müssen die Titrationen genau ausgeführt werden oder man muß eine große Zahl von Titrationen ausführen, damit die Abweichungen der Einzeltitrationen die Genauigkeit des errechneten Wertes für den Blindversuch nicht unzulässig beeinflussen. Auch soll ein starkes Verhältnis (mindestens 3:1) der Spannweite zwischen den Gewichten oder abgemessenen Mengen des größten und des kleinsten Musters zu dem Abstand der Extrapolation sein. Wo auch der Endpunkt bei dem Volumen der titrierten Lösung angenommen wird, das gleiche Volumen muß in allen Fällen benutzt werden. Wenn der Endpunkt in einem ungeraden Verhältnis zu der Größe des Musters schwankt, so ist das Extrapolieren unbefriedigend und man hat die durch Gleichung [4] angegebene Methode anzuwenden. Man erkennt, daß Blindversuche, die durch die graphische Methode oder „analytische" Extrapolation (oder indirekt durch Interpolation, wenn das Verhältnis nicht geradlinig ist) ermittelt worden sind, in manchen Fällen der direkten Bestimmung des Blindversuches vorzuziehen sind, da die ersteren auf Ergebnisse gegründet sind, die man unter den wirklichen Bedingungen der Titrierung erhalten hat. Auch in dem besonderen Fall, daß das Verhältnis zwischen dem Titrationswert und der Größe des Musters nicht

gradlinig ist, stellt doch der ordnungsgemäß bestimmte Blindversuch nicht den wahren Blindversuch, sondern nur den Schnittpunkt der Kurve mit der t-Achse dar. In diesem Fall ist es besonders notwendig, Vorkehrungen zu treffen, um einen genauen Wert für den Blindversuch zu ermitteln. K. Fresenius.

Die Schaulinien in Zweiflüssigkeitsphasensystemen besprechen A. V. Brancker, T. G. Hunter und A. W. Nash[1]).

Nach ausführlichen mathematischen Erläuterungen zur Entwicklung solcher Schaulinien kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß diese Schaulinien mit wenig Ausnahmen zu einer Geraden werden, auf der sowohl der kritische Punkt als auch die wechselseitige Löslichkeit der beiden nicht miteinander mischbaren Anteile liegt. Daraus folgt, daß, wenn man eine diese Punkte enthaltende Tabelle benutzt, sich die Bestimmung der Schaulinienwerte auf die Bestimmung des kritischen Punktes und die Bestimmung der wechselseitigen Löslichkeit der beiden nicht miteinander mischbaren Anteile des Zweiflüssigkeitsphasensystems beschränkt. Die wechselseitige Löslichkeit, zusammen mit einem (besser zwei) durch Versuche bestimmten Schaulinienwert wird gleicherweise zum Ziel führen und oft vorzuziehen sein wegen der Schwierigkeit der Bestimmung des kritischen Punktes. — Die Methode kann noch nicht verallgemeinert werden, solange nicht Ergebnisse für mehr kein Wasser enthaltende ternäre Flüssigkeitssysteme zur Prüfung der Methode zur Verfügung stehen. Für weitere Kombinationen mit zwei oder drei Paaren nicht miteinander mischbaren Anteilen werden noch die Kurvenformen erörtert. — Der Arbeit sind Tabellen, Schaubilder und zahlreiche Literaturnachweise beigegeben. K. Fresenius.

Die Beständigkeit von Titanperoxydlösungen haben G. H. Ayres und E. M. Vienneau[2]) untersucht. Entgegen anderen Forschern stellen die Verfasser fest, daß bei der colorimetrischen Titanbestimmung nach der Wasserstoffperoxydmethode die auftretende Färbung wenigstens 2 Jahre lang haltbar bleibt, und weisen dies an einer Reihe von 15 Beispielen in Konzentrationen von 4—80 *mg/l* nach. Sie bestimmen die Lichtabsorption mittels eines photoelektrischen Colorimeters nach J. H. Yoe und T. B. Crumpler[3]). Die Muster wurden in Pyrexflaschen mit Glasstopfenverschluß aufbewahrt, aber keine besonderen Vorsichtsmaßregeln getroffen, sie vor Licht zu schützen. Zum Vergleich stellte man, nachdem die ersten Proben 2 Jahre lang gestanden hatten, eine analoge Reihe von Lösungen nach der Methode von W. M. Thornton und R. Roseman[4]) aus Natriumtitanoxalat dar. In den meisten Fällen liegen die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen der Genauigkeit des Instruments, nämlich bei 0,4% der Lichtabsorption. In keinem Fall zeigte sich irgendwo ein Verblassen der Färbung. Die Ergebnisse zeigen,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 35 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 96 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 28 (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 286 (1936). — [4]) Americ. Journ. Science [5] **20**, 14 (1930); vgl. diese Ztschrft. **91**, 117 (1933).

daß in saurer Lösung die Gelbfärbung des Titans mit Wasserstoffperoxyd völlig haltbar ist, daß also die Verwendung künstlicher Normallösungen zum Zweck, haltbare Farbvergleichslösungen zu bekommen, unnötig ist.

K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner.

Die quantitative Analyse von Zahngoldlegierungen wurde von R. Gilchrist[1]) zum Gegenstand genauer Untersuchungen gemacht. Hierbei gelang es, ein neues, verbessertes Analysenverfahren auszuarbeiten. Dadurch wird die Trennung und gravimetrische Bestimmung folgender Legierungsbestandteile ermöglicht: Silber, Iridium, Zinn, Gold, Indium, Kupfer, Zink, Nickel, Palladium, Rhodium und Platin. Bei einer gewissen, geringfügigen Abänderung des Verfahrens können auch noch die seltener auftretenden Metalle Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom und Blei mitbestimmt werden. Das neue Verfahren stellt gegenüber dem früher von W. H. Swanger[2]) angegebenen in wesentlichen Punkten eine Verbesserung dar.

Analysenvorschrift.

1. Das Vorrichten der Probe. Die zu untersuchende Legierung wird zu einem Streifen von 0,07—0,12 *mm* Dicke ausgewalzt und danach in Stückchen von 1,5—3,0 *mm* im Quadrat zerschnitten. Davon nimmt man 2 *g* zur Einwage.

2. Analysengang. Man bringt das Probematerial in ein 250 *ccm*-Becherglas, bedeckt mit dem Uhrglas und fügt 25 *ccm* verd. Königswasser [4 Raumteile konz. Salzsäure (D 1,18), 1 Raumteil konz. Salpetersäure (D 1,42) und 6 Raumteile Wasser] hinzu. Nun wird auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei empfiehlt es sich, den sich bildenden unlöslichen Rückstand von Silberchlorid mit dem Glasstab von Zeit zu Zeit zu zerreiben. Enthält die Legierung Zinn, so ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht zur Trockne eindampft. Nach vollständigem Aufschluß, also nach völliger Zersetzung der Probe, verdünnt man auf ein Volumen von 150—200 *ccm*, erhitzt noch eine weitere Stunde auf dem Wasserbad und stellt zum Abkühlen beiseite.

a) *Die Bestimmung des Silbers.* Sind keine Platinmetalle anwesend, so sammelt man den Niederschlag von Silberchlorid in einem Porzellan- oder Glasfiltertiegel, wäscht gründlich mit Wasser aus, trocknet bei 110°C und wägt als AgCl aus.

In Gegenwart von Platinmetallen muß, da das Iridium sowie in geringerem Maße auch Palladium und Platin den Niederschlag verunreinigen, folgendermaßen verfahren werden: man filtriert den Silberchlorid-Rückstand auf ein 9 *cm*-Blaubandfilter (Schleicher & Schüll, Nr. 589)

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards, Res. Paper RP 1103, **20**, 745 (1938). — [2]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards, Sci. Paper **21**, Nr. 532, S. 209 (1926).

und wäscht gut mit Wasser aus. Das Filtrat wird beiseite gestellt. Der Filterrückstand wird mit heißem verdünnten Ammoniak [1 Volumen konz. Ammoniak (D 0,90) und 1 Volumen Wasser] in zwei Portionen von je 25 *ccm* vom Filter heruntergelöst. Man wäscht Becherglas, Glasstab und Uhrglas sowie Filter gründlich mit heißem verd. Ammoniak (1:99) nach. Hierauf legt man das Filter nochmals in 25 *ccm* heiße Ammoniaklösung der ersteren Konzentration (1:1), filtriert und wäscht wieder gründlich mit der ammoniakalischen Waschflüssigkeit (1:99) nach. Das gesamte Filtrat soll ein Endvolumen von etwa 200 *ccm* besitzen. Man säuert mit Salpetersäure schwach an, wodurch das Silberchlorid wieder ausgefällt wird. Nach Absitzenlassen im Dunkeln bis zur Klärung der überstehenden Flüssigkeit wird wie oben verfahren. Im Filtrat dieser zweiten Silberchlorid-Fällung können sich geringe Mengen von Palladium und Platin als Amminverbindungen befinden. Zu ihrer Gewinnung dampft man daher das Filtrat zur Trockne ein, zerstört die Ammoniumsalze durch Abrauchen mit Salzsäure und Salpetersäure, versetzt mit etwa 5 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) und erhitzt bis zum Rauchen der letzteren. Hierauf fügt man nochmals einige Kubikzentimeter Salpetersäure hinzu und erhitzt schließlich, bis die Schwefelsäure praktisch vollständig abgeraucht ist. Man nimmt den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern verd. Königswasser (der obigen Zusammensetzung) auf und fügt die so erhaltene Lösung zum Filtrat der ersten Silberchlorid-Fällung. Die vereinigten Filtrate sollen ein Endvolumen von etwa 300 *ccm* besitzen und werden für die Ausfällung des Zinns beiseite gestellt.

b) *Die Bestimmung des Iridiums.* Rückstand und Filter von der Extraktion des Silberchlorids mit heißer Ammoniaklösung werden in einen Porzellantiegel gebracht und verascht. Hierauf glüht man im Wasserstoffstrom und läßt daselbst erkalten. Der Glührückstand wird als metallisches Iridium ausgewogen. Ist der Iridiumgehalt der Legierung höher als etwa 0,3%, so enthält das so gewonnene Metall leicht etwas Platin und man muß, wenn größere Genauigkeit verlangt wird, das Roh-Iridium einer Schmelzung mit Blei unterwerfen[1]), um das Iridium völlig rein zu erhalten.

c) *Die Bestimmung des Zinns.* Die Lösung der vereinigten Filtrate der beiden Chlorsilberfällungen (Abschnitt a) wird zum Sieden erhitzt und hernach mit einer frisch bereiteten Natronlauge auf einen p_H-Wert von 1,5 eingestellt. Zur Anzeige dieses p_H-Punktes dient eine 0,01%ige wäßrige Lösung von Thymolblau (= Thymolsulfonphthalein), die durch Herstellung des Mononatriumsalzes und Verdünnen auf die genannte Konzentration bereitet wird. Der Indikator zeigt bei dem gewünschten p_H-Wert einen Farbumschlag von Rot in Orange. Man gibt die Indikatorlösung aber nicht direkt zu der einzustellenden Lösung, sondern entnimmt aus ihr mit dem Glasstab jeweils einen Tropfen und versetzt den am Glasstab hängenden Tropfen mit einem Tropfen der Indikatorlösung.

[1]) R. Gilchrist, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 2820 (1923); vgl. diese Ztschrft. **64**, 406 (1924); Journ. Res. Nat. Bureau of Standards Sci. Pap. **19**, Nr. 325, S. 483 (1924).

Nach Feststellung der Reaktion wird der Tropfen wieder in die Lösung zurückgespült. Ist der p_H-Punkt eingestellt, so erhitzt man 5 Min. lang zum Sieden und läßt hernach 15—20 Min. auf dem Wasserbad absitzen. Hat sich kein Niederschlag von Metazinnsäure gebildet, so kann unmittelbar zur Fällung des Goldes und der unedlen Metalle (siehe später) geschritten werden. Ist ein Niederschlag von Metazinnsäure entstanden, so wird er auf einem feinporigen Filter, das außerdem noch mit Filterbrei beschickt ist, gesammelt. Man wäscht sorgfältig mit heißem Wasser, das mittels Schwefelsäure auf einen p_H-Wert zwischen 1,5 und 4,0 eingestellt ist. Die so erhaltene Metazinnsäure ist meist noch durch geringe Goldmengen verunreinigt und wird wie folgt davon befreit: Der Niederschlag wird mitsamt dem Filter in dasselbe Becherglas gebracht, in dem die Abscheidung vorgenommen wurde. Man versetzt dort mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84), zerstört die organische Substanz durch wiederholtes Abrauchen mit konz. Salpetersäure und erhitzt schließlich bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Hierbei wird das Gold koaguliert und abgeschieden. Man verdünnt nun auf etwa 50 *ccm*. Sollte dabei eine purpurfarbene Trübung auftreten, so muß das Abrauchen mit Schwefelsäure nochmals wiederholt werden. Nach dem Verdünnen kühlt man rasch ab und filtriert unmittelbar durch ein dünnes, feinporiges 7 *cm*-Filter. Gewaschen wird sorgfältig mit verd. Schwefelsäure (1:99) von Zimmertemperatur. Das Filter mit dem Goldniederschlag wird aufgehoben. Das Filtrat, welches das Zinn als ZinnIV-sulfat enthält, wird noch weiter auf etwa 200 *ccm* verdünnt und eine Stunde lang auf dem Wasserbad bei etwa 85° C stehen gelassen. Hierauf filtriert und wäscht man wie bereits oben angegeben. Hierbei ist darauf zu achten, daß auch jene Niederschlagsreste, die als feiner Film an den Wandungen des Fällungsgefäßes zurückbleiben, gesammelt werden. Wenn möglich, gewinnt man diese Reste durch Abwischen mit aschenfreiem Filtrierpapier (glatte, unzerkratzte und unverätzte Innenwandungen!). Sollte dies jedoch nicht zum Ziele führen, so bringt man sie mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure wie oben beschrieben in Lösung. Aus der so erhaltenen Lösung fällt man dann das Zinn durch Zusatz von 15 *g* Ammoniumacetat als Metazinnsäure wieder aus. Der so erhaltene Niederschlag neigt nicht zur Filmbildung. Das Filtrat dieser hydrolytischen Abscheidung kann verworfen werden. Die gesamte abgeschiedene Metazinnsäure wird in einem Porzellantiegel mitsamt dem Filter sorgfältig verascht, bis alle kohlenstoffhaltige Substanz verbrannt ist. Dann glüht man bei 1100—1200° C, aber so, daß die Flamme des Brenners den Tiegel nicht einhüllt. Der Glührückstand wird als SnO_2 zur Wägung gebracht.

d) *Gemeinsame Abscheidung von Gold, Indium, Kupfer, Zink und Nickel.* Um die geringen Goldmengen, die bei der Filtration der ZinnIV-sulfatlösung zurückgewonnen worden sind, mit der Hauptmenge zu vereinigen, bringt man jenen Filterrückstand mitsamt dem Filter zu dem eingedampften Filtrat von der zweiten Metazinnsäurefällung (aus der Sulfatlösung). Hierauf zerstört man auf übliche Weise durch wiederholtes Erhitzen mit Salpetersäure die organische Substanz und entfernt

hernach die Schwefelsäure durch Abrauchen vollständig. Der Rückstand wird mit verdünntem Königswasser (wie oben) aufgenommen, das Ganze filtriert und das Filtrat zum Filtrat von der ersten Metazinnsäureabscheidung hinzugefügt. Die vereinigten Lösungen werden nun auf ein Volumen von etwa 150 *ccm* eingedampft. Dann stellt man die Lösung mit Natriumhydroxyd auf einen p_H-Wert von etwa 1,5 ein. Man benutzt hierzu als Anzeiger Thymolblau, das bei diesem Punkt in Rotorange umschlägt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit 10 *ccm* einer filtrierten, 10%igen Natriumnitritlösung versetzt. Hierauf kocht man 2—3 Min. lang, um das abgeschiedene Gold zu koagulieren. Dabei ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht stößt. Dann wird abermals mit Natriumhydroxyd auf den rotorangen Endpunkt des Thymolblaus eingestellt. Nach Zugabe von weiteren 20 *ccm* der Nitritlösung versetzt man die heiße Flüssigkeit tropfenweise unter beständigem Rühren so lange mit verdünnter Natronlauge, bis ein der Lösung entnommener Tropfen mit Thymolblau eine schwach-blaue Färbung ergibt. Nun kocht man 5 Min. lang, wobei wieder auf das Stoßen zu achten ist. Während des Kochens tritt leicht eine Abnahme der Alkalität ein, weshalb man von Zeit zu Zeit die Reaktion prüfen und gegebenenfalls mittels Natronlauge wiederherstellen muß. Unter den beschriebenen Bedingungen gelingt es, das Gold zusammen mit den unedlen Metallen zur Abscheidung zu bringen, während die Platinmetalle als komplexe Nitritverbindungen in Lösung bleiben. Lediglich das Palladium, dessen Nitritkomplex bei der angegebenen Alkalität sich zu zersetzen beginnt, wird in geringer Menge mit abgeschieden. Es kann jedoch später von den unedlen Metallen leicht wieder abgetrennt werden. Nach dem Kochen läßt man den Niederschlag 15—20 Min. lang absitzen. Hierauf wird durch ein feinporiges 11 *cm*-Filter filtriert. Das Filter muß jedoch vorher mit einer 1%igen Natriumnitritlösung, die gegenüber Thymolblau auf schwach Blau reagiert, gewaschen werden. Beim Filtrieren selbst ist darauf zu achten, daß die Hauptmenge des Goldes nach Möglichkeit im Becherglas zurückbleibt. Man wäscht Becherglas, Goldrückstand und Filterrückstand mit etwa 100 *ccm* der obigen 1%igen Natriumnitritlösung von Zimmertemperatur aus. Filtrat und Waschwasser werden für die Bestimmung der Platinmetalle beiseite gestellt.

e) *Die Bestimmung des Goldes.* Bevor man zur Abtrennung des Goldes von den unedlen Metallen schreitet, muß man den Goldrückstand im Becherglas sowie den Niederschlag im Filter durch gründliches Waschen mit heißem Wasser vom anhaftenden Nitrit restlos befreien. Dann erst behandelt man die Rückstände mit heißer verdünnter Salzsäure. Man verwendet hierzu zwei Säurelösungen verschiedener Konzentration, (1:5) und (1:99), die abwechselnd zur Anwendung gelangen. Das Gold wird in das Filter übergespült; Becherglas und Filter werden zuerst mit heißer verdünnter Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Filter mit dem Goldrückstand wird in einen Porzellantiegel gebracht.

Da bei der gemeinsamen Abscheidung des Goldes und der unedlen Metalle stets Spuren von Platin und Rhodium mit in den Niederschlag

gelangen, empfiehlt es sich, die gemeinsame Fällung noch einmal zu wiederholen. Außerdem kann gleichzeitig auch jene geringe Goldmenge rückgewonnen werden, die beim Auflösen der Hydroxyde der unedlen Metalle in Salzsäure mit in Lösung geht. Was hingegen das Palladium betrifft, so kann auch bei wiederholter Nitritfällung keine vollständige Trennung von den unedlen Metallen erreicht werden. Sie kann jedoch später leicht mittels Dimethylglyoxims vorgenommen werden.

Die oben gewonnene salzsaure Lösung der unedlen Metalle wird zu einem feuchten Rückstand eingedampft. Dann nimmt man mit 150 *ccm* Wasser auf, stellt auf einen p_H-Wert von 1,5 ein und verfährt so wie bei der ersten Nitritfällung. Der Niederschlag wird auch wie oben in verdünnter Salzsäure wieder aufgelöst, wobei die noch gesuchten Goldspuren als Lösungsrückstand zurückbleiben. Dieser wird mitsamt dem Filter zur Hauptmenge in den Porzellantiegel gebracht, das Ganze verascht und bei etwa 900° C geglüht. Gewogen wird schließlich als metallisches Gold.

Das Filtrat der zweiten Nitritfällung wird mit dem Filtrat der ersten Fällung vereinigt und für die Trennung der Platinmetalle beiseite gestellt.

f) *Rückgewinnung des Palladiums aus der Lösung der unedlen Metalle.* Bevor zur Trennung und Bestimmung der unedlen Metalle selbst geschritten werden kann, müssen jene geringen Palladiummengen, die aus der beginnenden Zersetzung des Nitritkomplexes stammen und den Hydroxydniederschlag der unedlen Metalle verunreinigen, abgetrennt werden. Zu diesem Zweck wird die salzsaure Lösung der unedlen Metalle zur Trockne eingedampft. Hierauf nimmt man mit 5 *ccm* konz. Salzsäure auf und verdünnt auf 200 *ccm*. Nun fällt man das Palladium bei Zimmertemperatur durch Zugabe von 10 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim aus. Man läßt wenigstens 1 Stde. lang absitzen und filtriert hernach durch ein kleines feinporiges Filter. Filter und Niederschlag werden erst mit verdünnter Salzsäure (1:99) und hierauf mit warmem Wasser (Temperatur nicht über 85° C!) gewaschen. Das Filter samt Niederschlag wird später zur Hauptmenge des Palladiums, dessen Abtrennung aus der Nitritlösung erfolgt, hinzugefügt.

g) *Die Bestimmung des Indiums.* Die vom Palladium befreite Lösung der unedlen Metalle wird zur Trockne eingedampft. Hierauf muß das überschüssige Dimethylglyoxim durch wiederholtes Abrauchen mit Salpetersäure zerstört werden. Schließlich raucht man noch zweimal mit Salzsäure ab, fügt etwa 1 *g* Ammoniumchlorid hinzu und löst zu etwa 200 *ccm*.

Die erhaltene Lösung wird erwärmt und hierauf so lange Ammoniak zugesetzt, bis sich alles Kupferhydroxyd wieder komplex gelöst hat. Nach kurzem Einwirkenlassen filtriert man durch ein 9 *cm*-Filter und wäscht mit einer heißen, schwach ammoniakalisch gemachten 1%igen Lösung von Ammoniumchlorid. Filtrat und Waschwasser werden beiseite gestellt. Der Niederschlag von Indiumhydroxyd wird mit heißer verdünnter Salzsäure vom Filter heruntergelöst. Es empfiehlt sich, zuerst Salzsäure von der Konzentration 1:10 zu verwenden und hernach mit einer solchen von der Konzentration 1:99 nachzuwaschen. Die so er-

haltene Lösung von Indiumchlorid wird auf 200 *ccm* verdünnt und die Fällung mit Ammoniak in der gleichen Weise wie früher wiederholt. Das Filtrat dieser Fällung wird mit dem Filtrat der ersten Fällung vereinigt und für die Bestimmung von Kupfer, Zink und Nickel beiseitegestellt.

Der Niederschlag von Indiumhydroxyd, der, wenn vorhanden, auch noch die Hydroxyde von Eisen und Aluminium enthalten kann, wird nun abermals in der gleichen Weise wie oben mittels heißer verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Dann fügt man 5 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und dampft auf dem Wasserbad ein. Nach weiterer Zugabe von einigen Kubikzentimetern konz. Salpetersäure erhitzt man sodann bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Die so erhaltene Lösung von Indiumsulfat wird auf etwa 50 *ccm* verdünnt und mit Ammoniak bis auf den Umschlagspunkt des Methylrots abgestumpft. Dabei kann der Indikator direkt zur Lösung gegeben werden. Dann fügt man noch 2 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:17) hinzu und verdünnt auf ein Volumen von 150 *ccm*. Die dadurch erreichte Acidität ist annähernd 0,02 normal. Nun leitet man 1 Stde. lang bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff ein. Man läßt den Sulfidniederschlag absitzen und filtriert hernach durch ein 9 *cm*-Filter von geringer Porenweite. Gewaschen wird mit einer Waschflüssigkeit von Zimmertemperatur, die auf 150 *ccm* etwa 1 *ccm* verd. Schwefelsäure (1:17) enthält. Das Filter mitsamt dem Niederschlag wird zuerst vorsichtig verascht und der Rückstand schließlich bei einer Temperatur von nicht über 1000° geglüht. Gewogen wird als In_2O_3.

h) *Die Bestimmung des Kupfers.* Enthielt die Legierung kein Indium, so versetzt man die vom Palladium befreite und zur Trockne eingedampfte Lösung der unedlen Metalle mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und erhitzt bis zum Rauchen. Gleichzeitig zerstört man die organische Substanz (Dimethylglyoxim) in üblicher Weise durch wiederholtes Erhitzen mit Salpetersäure.

Enthielt die Legierung Indium, so werden die vereinigten Filtrate der beiden Ammoniakfällungen auf etwa 50 *ccm* eingeengt. Dann fügt man bei bedecktem Becherglas vorsichtig konz. Salpetersäure hinzu und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 20 *ccm* Wasser auf, fügt 10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt das Ganze bis zum Rauchen der Schwefelsäure.

Die in den beiden obigen Fällen erhaltenen Lösungen von Kupfer, Zink und Nickel in konz. Schwefelsäure verdünnt man auf 100 *ccm* und filtriert das Ganze zwecks Abscheidung von Kieselsäurespuren.

Die von der Kieselsäure befreite Lösung bringt man auf ein Volumen von 400 *ccm* (600 *ccm*-Becherglas), erhitzt auf dem Wasserbad auf etwa 85° C und leitet 30 Min. lang Schwefelwasserstoff ein. Dann wird sofort durch ein feinporiges 11 *cm*-Filter filtriert und mit einer verdünnten Schwefelsäurelösung (1:300) von Zimmertemperatur, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, gewaschen. Filter samt Niederschlag wird in einem Porzellantiegel getrocknet und langsam verascht. Dabei muß es gelingen, das Sulfid abzurösten, ohne daß es schmilzt. Man wischt dann

die Innenwandungen des Tiegels mit einem Stückchen Filterpapier ab, verascht und glüht schließlich den gesamten Rückstand zuerst an der Luft und zum Schluß im Wasserstoffstrom. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt als Kupfermetall.

i) *Die Bestimmung des Zinks.* Das Filtrat der Kupferfällung wird eingedampft, mit einigen Kubikzentimetern konz. Salpetersäure versetzt und das Ganze bis zum kräftigen Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Hierauf verdünnt man auf 50 *ccm*, stumpft die Säure mit Ammoniak bis zum Umschlagspunkt des Methylrots ab und fügt schließlich 1 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:17) hinzu. Nach Verdünnen auf 150 *ccm* wird 1 Stde. lang bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läßt etwa 2 Stdn. hindurch absitzen und filtriert dann durch ein feinporiges 9 *cm*-Filter, das mit etwas Papierbrei beschickt ist. Gewaschen wird mit einer 1%igen Ammoniumsulfatlösung von Zimmertemperatur. Filter samt Niederschlag wird in einem Porzellantiegel getrocknet und vorsichtig verascht. Die Temperatur ist hierbei so niedrig wie möglich zu halten. Schließlich glüht man bei 950—1000° C und wägt als ZnO aus.

j) *Die Bestimmung des Nickels.* Man erhitzt das Filtrat der Zinksulfidfällung auf dem Wasserbad, um die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs auszutreiben. Zur Zerstörung der restlichen Schwefelwasserstoffmengen fügt man Bromwasser hinzu. Hierauf versetzt man mit 5 *ccm* einer gefilterten 10%igen Weinsäurelösung und macht die Lösung schwach ammoniakalisch. Nun wird das Nickel durch Zugabe einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim ausgefällt. Man nimmt für je 10 *mg* Nickel etwa 5 *ccm* der Reagenslösung. Dann stellt man für etwa 10—15 Min. auf das Wasserbad. Vor dem Filtrieren prüfe man, ob der Geruch nach Ammoniak deutlich wahrnehmbar ist. Schließlich wird durch einen Porzellan- oder Glasfiltertiegel filtriert, der Niederschlag mit warmem Wasser gründlich gewaschen und bei 110° C eine Stunde lang getrocknet. Gewogen wird als $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$.

k) *Trennung der Platinmetalle voneinander.* Das Filtrat von der gemeinsamen Fällung des Goldes und der unedlen Metalle, das die Platinmetalle als Nitrit-Komplexe enthält, wird nun weiterverarbeitet, jedoch verschieden, je nachdem, welche Platinmetalle vorhanden sind.

Enthält die Legierung Palladium, Rhodium und Platin, so versetzt man die Lösung der Nitritkomplexe mit Salzsäure, um alles Nitrit zu zerstören, und dampft zur Trockne ein. Wenn Palladium anwesend ist, so zeigt die Salzmasse eine rötlich-braune Farbe. Ist nur Platin vorhanden, so ist sie gelb gefärbt. Beide Färbungen überdecken den Mattrosa-Farbton kleiner Rhodiummengen. Der Rückstand wird noch mehrere Male mit konz. Salzsäure abgeraucht, um eine vollständige Zersetzung der Nitrosoverbindungen zu gewährleisten. Hierauf fügt man 2 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, verdünnt auf 300 *ccm*, erhitzt zum Sieden, versetzt noch mit 20 *ccm* einer gefilterten 10%igen Lösung von Natriumbromat und stumpft schließlich mit Natronlauge bis zum Umschlagspunkt von Bromkresolpurpur (p_H-Wert 6) ab. Nach weiterer Zugabe von 10 *ccm* der Bromatlösung wird etwa 5 Min. lang zum Sieden erhitzt und hernach die Lösung

auf den Umschlagspunkt von Kresolrot oder Xylenolblau (p_H-Wert etwa 8) eingestellt. Nach Zusatz eines dritten Anteils von 10 *ccm* der Bromatlösung wird nochmals 15 Min. lang gekocht. Bei dieser Behandlung fallen Rhodium und Palladium zusammen als Oxydhydrate aus. Der Niederschlag ist nur schwach durch Platin verunreinigt. Man filtriert nun durch einen Porzellanfiltertiegel, wobei man zuerst die überstehende Flüssigkeit durchgießt und hernach erst den Niederschlag in den Tiegel bringt. Becherglas und Niederschlag werden mit einer heißen 1%igen Natriumchloridlösung, die auf den Umschlagspunkt von Kresolrot oder Xylenolblau eingestellt ist, gewaschen. Hierauf wird der Tiegel samt Niederschlag in das Becherglas gestellt, in dem früher die Fällung vorgenommen worden ist. Am Ausguß des Becherglases anhaftende oder über den Rand gekrochene Niederschlagsreste werden am besten durch Abreiben mit feuchten Krystallen von Natriumchlorid, die man auf den Finger bringt, entfernt und in das Becherglas gebracht. Bei aufgelegtem Uhrglas fügt man nun 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, wobei man die Hauptmenge der Säure in den Tiegel gießt. Das bedeckte Becherglas wird sodann auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Auflösung des Niederschlages wird der Tiegel mit heißem Wasser abgespült und in ein 250 *ccm*-Becherglas gebracht. Dort zieht man den Filterboden zweimal mit je 5 *ccm* konz. Salzsäure aus und vereinigt die Auszüge mit der Hauptlösung. Nach Zugabe von 2 *g* Natriumchlorid wird zur Trockne eingedampft. Nun fügt man wieder 2 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, verdünnt auf 300 *ccm* und wiederholt die Fällung der Oxydhydrate von Rhodium und Palladium. Das Filtrat wird mit dem der ersten Fällung vereinigt und enthält nun das gesamte Platin. Den Niederschlag der Oxydhydrate löst man wie oben in Salzsäure und bringt aus der erhaltenen Lösung zuerst das Palladium durch einmalige Fällung mit Dimethylglyoxim zur Abscheidung.

Enthält die Legierung nur Palladium und Platin, so zerstört man zuerst wie vordem das Nitrit sowie die Nitrosokomplexe. Hierauf nimmt man mit 10—15 *ccm* konz. Salzsäure auf und verdünnt auf 400 *ccm*. Man erwärmt kurz, bis sich alles gelöst hat, und kühlt wieder auf Zimmertemperatur ab. Nun fällt man das Palladium durch Zugabe einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim aus. Man nimmt auf je 100 *mg* Palladium 25 *ccm* der Reagenslösung. Dann läßt man mindestens 1 Stde. absitzen und filtriert hernach durch ein feinporiges 11 *cm*-Filter. Gewaschen wird mit warmer verdünnter Salzsäure (1:99). Das Filtrat wird mit Reagenslösung auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Der Palladiumniederschlag wird samt dem Filter in dasselbe Becherglas gebracht, in dem vorher gefällt wurde. Besser jedoch bedient man sich für die folgende Reaktion eines 500 *ccm*-Erlenmeyerkolbens, den man mit einem kurzgestielten Trichter oben verschließt. Man fügt 10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und zerstört durch wiederholtes Erhitzen mit konz. Salpetersäure die organische Substanz. Schließlich erhitzt man bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Man läßt die konzentriert-schwefelsaure Lösung erkalten und verdünnt hernach mit 10 *ccm* Wasser. Nun fügt

man noch 5 *ccm* verdünntes Königswasser (s. o.) hinzu und erwärmt, um beim Abrauchen ausgeschiedenes Platin wieder in Lösung zu bringen. Hierauf wird auf 100 *ccm* weiter verdünnt und auf dem Wasserbad erhitzt, damit alles Palladiumsalz sicher in Lösung geht. Nun wird durch ein dünnes feinporiges Filter filtriert, um Spuren von Kieselsäure zu entfernen, und mit heißer verdünnter Salzsäure (1:99) gewaschen. Nach Verdünnen auf 400 *ccm* wird die Fällung des Palladiums wie bereits beschrieben wiederholt. Der hierbei gewonnene Dimethylglyoxim-Niederschlag wird je nach der Menge (siehe später) entweder in einem Porzellantiegel oder auf einem Filter gesammelt. Die Filtrate der beiden Fällungen werden der Bestimmung des Platins zugeführt.

l) *Die Bestimmung des Palladiums.* Das Palladium wird bestimmt entweder als Dimethylglyoxim-Verbindung oder als Metall. Entscheidend für die Auswahl zwischen den beiden Bestimmungsformen ist die Menge an Palladium, die bestimmt werden soll. Ist diese kleiner als 0,1 *g*, so ist die erstere zu wählen, ist sie größer als 0,1 *g*, so kommt die Bestimmung als Metall in Frage.

Bei der Bestimmung des Palladiums als Dimethylglyoxim-Verbindung sammelt man den Niederschlag in einem Porzellan- oder Glasfiltertiegel, wäscht zuerst mit warmer verdünnter Salzsäure (1:99), hierauf mit warmem Wasser, trocknet bei 110° C und wägt als $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$.

Bei der Bestimmung des Palladiums als Metall filtriert man durch ein feinporiges Filter, wäscht wie oben, verascht langsam in einem Porzellantiegel und glüht zuerst an der Luft und schließlich im Wasserstoffstrom. Gewogen wird als Palladiummetall.

Das Palladium wird im Laufe des vorliegenden Analysenganges in zwei Anteilen abgeschieden: Als Hauptanteil bei der Trennung der Platinmetalle voneinander und in geringerer Menge bei der Rückgewinnung aus der Lösung der unedlen Metalle (s. o.). Erfolgt nun die Bestimmung des Palladiums als Metall, so bringt man einfach beide Filter mit den Niederschlägen in einen gemeinsamen Tiegel, verascht, verglüht usw. wie oben angegeben. Soll jedoch die Bestimmung als Dimethylglyoxim-Verbindung erfolgen, so muß man diese geringen, aus der Lösung der unedlen Metalle gewonnenen Palladiummengen wieder auflösen und die Fällung nochmals wiederholen. Man behandelt den Niederschlag zu diesem Zwecke mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, wie schon früher beschrieben. Die Fällung mit Dimethylglyoxim nimmt man dann aus einem Volumen von 100 *ccm* vor.

m) *Die Bestimmung des Rhodiums.* Enthält die Legierung Rhodium, so wird dieses, wie bereits beschrieben, als Oxydhydrat mittels Natriumbromats zusammen mit dem Palladium abgeschieden. Nach Auflösen der Oxydhydrate in Salzsäure trennt man hierauf die beiden Metalle durch einmalige Fällung des Palladiums mit Dimethylglyoxim. Aus dem Filtrat von dieser Fällung wird das Rhodium abgeschieden und bestimmt.

Man dampft das Filtrat ein, zerstört mit Königswasser das überschüssige Dimethylglyoxim und raucht hernach einige Male mit Salzsäure

ab. Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß kein Dimethylglyoxim und keine Nitrosoverbindungen unzersetzt zurückbleiben dürfen. Nun fügt man 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, verdünnt etwas, filtriert und wäscht mit verdünnter Salzsäure (1:99). Das Filtrat wird sodann auf ein Volumen von 200 *ccm* gebracht, zum Sieden erhitzt und 30 Min. lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Unter ständigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff wird erkalten gelassen. Hierauf filtriert man durch ein feinporiges Filter und wäscht mit verdünnter Salzsäure (1:99) aus. Das getrocknete Filter wird mitsamt dem Niederschlag in einem Porzellantiegel vorsichtig verascht und zuerst an der Luft, später im Wasserstoffstrom geglüht. Nach dem Auskühlenlassen im Wasserstoffstrom kann als Rhodiummetall ausgewogen werden.

n) *Die Bestimmung des Platins.* Bei dem Vorrichten der Lösung zur Fällung des Platins wird verschieden verfahren, je nachdem ob Rhodium in der Legierung vorhanden war oder nicht.

Enthielt die Legierung Rhodium, so mußte dieses zusammen mit dem Palladium durch wiederholte Fällung hydrolytisch abgeschieden werden. Das Platin befindet sich dann in den beiden Filtraten dieser Fällungen. Man versetzt jedes der beiden Filtrate mit je 20 *ccm* konz. Salzsäure und erwärmt vorsichtig, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Hierauf dampft man etwas ein, vereinigt beide Lösungen und bringt das Ganze zur Trockne. Um sicher zu sein, daß alles Bromat zerstört ist, raucht man nochmals mit konz. Salzsäure ab. Nun fügt man 20 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, verdünnt auf 200 *ccm* und filtriert. Gewaschen wird mit verdünnter Salzsäure (1:99). Das Filtrat verdünnt man weiter auf etwa 400 *ccm*, erhitzt zum Sieden und leitet 30 Min. lang einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung. Man läßt im Schwefelwasserstoffstrom erkalten, filtriert und wäscht mit verdünnter Salzsäure (1:99).

Enthielt die Legierung kein Rhodium, so befindet sich das Platin in den beiden Filtraten, die von der wiederholten Fällung des Palladiums mit Dimethylglyoxim stammen. Man dampft in diesem Falle zuerst das Filtrat der zweiten Fällung ein, zerstört die organische Substanz durch Zugabe von konz. Salpetersäure zur heißen Lösung und vertreibt schließlich die Salpetersäure, wonach etwa 2 *ccm* konzentriert-schwefelsaure Lösung zurückbleiben sollen. Dann fügt man 10 *ccm* verdünntes Königswasser (s. o.) hinzu, um ausgeschiedenes Platin wieder in Lösung zu bringen, und vereinigt die so erhaltene Lösung mit dem Filtrat von der ersten Palladiumfällung. Die vereinigten Lösungen werden eingedampft, die organische Substanz wird wie üblich mit Salpetersäure zerstört. Hierauf raucht man mit konz. Salzsäure wiederholt ab, bis alle Salpetersäure restlos entfernt ist. Den Salzrückstand nimmt man mit 100 *ccm* Wasser auf, filtriert und wäscht mit verdünnter Salzsäure (1:99). Nach Zugabe von weiteren 10 *ccm* konz. Salzsäure und Verdünnen auf etwa 400 *ccm* wird das Platin wie bereits oben beschrieben mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Der in beiden Fällen erhaltene Niederschlag von Platinsulfid wird

mitsamt dem Filter getrocknet und in einem Porzellantiegel verascht. Der metallische Rückstand wird hierauf mit verdünnter Salzsäure (1:10) ausgelaugt, um die Alkalisalze zu entfernen, und der ausgelaugte Rückstand auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser gewaschen. Filter samt Niederschlag wird abermals verascht und der Rückstand an der Luft geglüht. Gewogen wird als Platinmetall.

Das so erhaltene Platin enthält stets noch geringe Mengen an Schwefel. Bei einer Auswage von 0,25 *g* Platin kann dieser Gehalt bis zu 1 *mg* betragen. Wird daher bei der Bestimmung höchste Genauigkeit verlangt, so muß das Platin noch von diesem Schwefelgehalt wie folgt befreit werden: Man löst das Metall wieder in Königswasser auf, raucht zur Vertreibung der Salpetersäure mit Salzsäure mehrmals ab, nimmt mit Wasser auf und filtriert in ein unzerkratztes Becherglas. Gewaschen wird mit verdünnter Salzsäure (1:99). Nach Verdünnen auf 100 *ccm* erhitzt man zum Sieden und fügt für je 0,25 *g* Platin eine Lösung hinzu, die 3 *g* Natriumacetat und 1 *ccm* Ameisensäure enthält. Man kocht gelinde, bis der Platinniederschlag sich zusammengeballt hat und die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Dann wird filtriert und mit einer heißen 1%igen Ammoniumchloridlösung gewaschen. Mit dem Filter und dem Niederschlag wird hernach wie oben verfahren.

o) *Die Bestimmung von Mangan, Eisen, Aluminium und Magnesium.* Während die Metalle Mangan und Eisen bei der gemeinsamen Fällung des Goldes mit den unedlen Metallen als Oxydhydrate mit abgeschieden und im weiteren Verlaufe mit bestimmt werden können, ist dies bei den Metallen Aluminium und Magnesium nicht der Fall. Denn für das quantitative Ausfallen des Aluminiums ist die angewendete Alkalität zu stark, für das Magnesium hingegen zu schwach. Ihre Bestimmung muß daher aus einer getrennten Einwage durchgeführt werden. Es empfiehlt sich hierbei, zuerst die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe zur Abscheidung zu bringen. Die weitere Verarbeitung kann dann nach bekannten Verfahren erfolgen. Wichtig ist, daß ihre Anwesenheit die Trennung und Bestimmung der im vorangehenden Analysengang berücksichtigten Metalle in keiner Weise stört.

p) *Möglichkeiten der Vereinfachung des Analysenganges.* Die beschriebene Analysenvorschrift gestattet die Bestimmung aller angegebenen Legierungsbestandteile unter Erreichung der größten Genauigkeit. Eine Vereinfachung und Verkürzung des Analysenganges wird dann möglich sein, wenn entweder die Genauigkeit gegenüber der Forderung nach Zeitersparnis in den Hintergrund treten darf, oder wenn einzelne oder mehrere der angeführten Legierungsmetalle fehlen. Was den ersteren Fall betrifft, so kann an manchen Stellen des Ganges die doppelte Fällung unterbleiben. Beispielsweise kann man von einer wiederholten Fällung des Silbers sowie der unedlen Metalle Abstand nehmen. Wenn kein Rhodium vorhanden ist, so braucht man auch die Fällung des Palladiums mit Dimethylglyoxim nicht zu wiederholen. Nicht unterlassen jedoch darf man die doppelte Fällung des Zinns, da die mitgefällten Goldmengen zu groß sind. Es kommt oft vor, daß einzelne oder mehrere der angeführten

Legierungsmetalle nicht anwesend sind. In diesem Falle verkürzt sich der Analysengang naturgemäß um diejenigen Arbeitsgänge, die zu ihrer Abscheidung und Bestimmung durchgeführt werden müßten. Ein ganz einfacher Fall liegt vor, wenn die Legierung nur Silber, Gold, Kupfer, Zink und Nickel enthält. In diesem Falle vereinigt man das Filtrat von der gemeinsamen Fällung des Goldes mit den unedlen Metallen mit der Lösung, die man durch Extraktion des gemeinsamen Niederschlages mit Salzsäure erhält. Bei der Fällung selbst braucht nicht über den Umschlagspunkt von Xylenolblau (p_H-Wert 8) gegangen zu werden.

Sämtliche Methoden der Trennung und Bestimmung der angeführten Metalle wurden vom Verfasser an Hand synthetischer Gemische ausgearbeitet und geprüft. Hierbei wurde der strengste Maßstab angelegt.

R. Reissner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Egenolf.

Zur Trennung und Bestimmung von Menthol-Isomeren empfehlen R. T. Hall, J. H. Holcomb jun. und D. B. Griffin[1]) als zweckmäßigste Arbeitsweise, das Menthol zunächst zu acetylieren und die entstandenen Menthylacetate dann in Anlehnung an das Verfahren von C. E. Redemann und H. D. Lucas[2]) zu hydrolysieren. Elisabeth Egenolf.

Paraffine. Zur colorimetrischen Bestimmung von primären Mononitroparaffinen haben E. W. Scott und J. F. Treon[3]) eine Methode angegeben. Diese besteht darin, daß man zu einer alkalischen Lösung von Nitroäthan zunächst einen Überschuß von Salzsäure und darauf sofort EisenIII-chlorid zugibt. Es entsteht eine rötlichbraune Färbung, die rasch in Tiefrot übergeht. Gute Ergebnisse, und zwar für Konzentrationen bis herab zu 0,5 *mg* in 25 *ccm*, haben die Verfasser nach folgender Vorschrift erhalten.

Reagenzien. 20%ige Natronlauge; Salzsäure (1:7); 10%ige EisenIII-chloridlösung; Standardlösung von Nitroäthan, 1 *mg* je *ccm* enthaltend.

Arbeitsweise. Ein aliquoter Teil der Probe, die 1—20 *mg* Nitroäthan in 1—15 *ccm* enthält, wird neutralisiert und in einem 25 *ccm*-Kolben mit 1,5 *ccm* Natronlauge behandelt. Nach 15 Min. säuert man die Lösung mit 6 *ccm* Salzsäure an und gibt sofort 0,5 *ccm* EisenIII-chloridlösung zu. Eine Standardlösung, die etwa die gleiche Menge Nitroäthan enthält, wird ebenso behandelt. Nach 15 Min. langem Stehen füllt man die Lösungen zur Marke auf und vergleicht sie in einem Colorimeter.

Es ist sehr wesentlich, daß der End-p_H-Wert der Lösung genau 1,25—1,30 beträgt, da nur dann die Farbreaktion intensiv und beständig

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 187 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 521 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 189 (1940).

ist. Die Säuremenge, die erforderlich ist, um diesen p_H-Wert zu erreichen, muß vorher ermittelt werden.

Die Identifizierung von Paraffinen bei der Analyse von Paraffingemischen führen A. v. Grosse, E. J. Rosenbaum und H. F. Jacobson[1]) mit Hilfe der Ramanspektren durch, die bei den einzelnen Paraffinen sehr verschieden sind. Elisabeth Egenolf.

Eine Schnellmethode zum Nachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe mit Hilfe von Cerinitrat-Ion $[Ce(NO_3)_6]''$ bzw. Ceriperchlorat-Ion $[Ce(ClO_4)_6]''$ haben F. R. Duke und G. Frederick Smith[2]) angegeben.

Reagenzien. 1. Eine Lösung von 400 *g* $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ in 1 Liter 2 m-Salpetersäure. Diese Lösung ist ungefähr 0,7 molar in Bezug auf das $[Ce(NO_3)_6]''$-Ion. — 2. Eine etwa 0,5 m-Lösung von Ceriperchlorsäure in 6 m-Perchlorsäure. Die Lösung wird durch elektrolytische Oxydation von Ceroperchlorat $Ce(ClO_4)_3 . 9\,H_2O$ in Perchlorsäurelösung hergestellt. — 3. Dioxan für die Fälle, in denen sich der Alkohol nicht in Wasser löst.

Ausführung der Reaktion. Man verdünnt 1 *ccm* der Cerinitrat- bzw. der Ceriperchloratlösung in einem Reagensglas mit 2 *ccm* Wasser und fügt 1 oder 2 Tropfen des zu prüfenden Stoffes zu. Wenn der Stoff fest ist, löst man etwas davon in möglich wenig Wasser und gibt die Lösung zu der Reagenslösung hinzu. Rotfärbung zeigt einen Alkohol an.

Liegt eine in Wasser unlösliche Verbindung vor, so verdünnt man 1 *ccm* der Reagenslösung mit 2 *ccm* Dioxan und gibt dann 1—2 Tropfen der zu prüfenden Substanz hinzu. Ist die Substanz fest, so löst man etwas davon in möglichst wenig Dioxan, bevor man die Reaktion ausführt. Elisabeth Egenolf.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

O. Ripl.

Für die Bestimmung des Ölgehaltes in ölhaltigen Samen und Mehlen nach der Restmethode hat A. Paleni[3]) eine Versuchsanordnung vorgeschlagen, die G. Kapsenberg[4]) ganz allgemein für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren entwickelt hat.

Die für Fettbestimmungen allgemein gebräuchliche Extraktionsapparatur nach Soxhlet weist zwei Hauptübelstände auf: Die für eine vollständige Entfettung notwendige lange Dauer der Extraktion und das hohe Gewicht des Extraktionskolbens im Verhältnis zu der oft ziemlich geringen Fettmenge. Dem ersten Übelstand versuchte man durch Konstruktion kontinuierlich und daher schneller wirkender Extraktoren, wie z. B. desjenigen von A. A. Besson[5]), abzuhelfen, der zweite kann durch Anwendung der sogenannten Restmethode weitgehend ausgeschaltet

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 191 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 201 (1940). — [3]) Annali Chim. Appl. **30**, 387 (1940). — [4]) Kolloid-Ztschrft. **86**, 18 (1939). — [5]) Chem. Ztg. **39**, 860 (1915); vgl. diese Ztschrft. **76**, 157 (1929).

werden. Man wägt die zu extrahierende Substanz vor und nach der Extraktion in einem Glasfiltertiegel; die Gewichtsdifferenz stellt dann den gesuchten Extrakt bzw. die in der Substanz enthaltene Fettmenge dar.

Nach einer kurzen Beschreibung der nach diesen Gesichtspunkten verbesserten Verfahren von A. G. Kuhlmann[1]) sowie von A. Heiduschka und F. Muth[2]) (letzteres bezweckt die Bestimmung der Kakaobutter im Kakao) weist der Verfasser besonders auf die Vorteile der Extraktionsmethode von Kapsenberg für die oben genannte Aufgabe hin.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 16 schematisch dargestellt. Die Arbeitsweise ist kurz folgende: Die zu entfettende Substanz (5 *g* Samen oder Mehl) wird in einen Glasfiltertiegel eingewogen und zum Zweck der Wasserbestimmung im Trockenschrank bis zu konstantem Gewicht bei 105° C getrocknet. Nach dem Wägen setzt man den Tiegel in eine Vorrichtung, die unten in ein mit Hahn versehenes Ablaufrohr mündet und oben einen plangeschliffenen Rand besitzt. Für den luftdichten Einsatz des Tiegels ist durch entsprechende Schliffe gesorgt. Auf die Filtervorrichtung setzt man einen ebenfalls mit plangeschliffenem Rand versehenen, glockenförmigen Deckel mit zwei eingeschmolzenen Rohren. Das eine senkrechte ist mittels Normalschliffhülse mit dem das Fettlösungsmittel (Äthyläther) enthaltenden Vorratsgefäß verbunden, das andere seitliche trägt einen Regulierhahn. Die feste Verbindung des Deckels mit der Filtriervorrichtung wird durch Klammern (nach Art der Wäscheklammern) hergestellt.

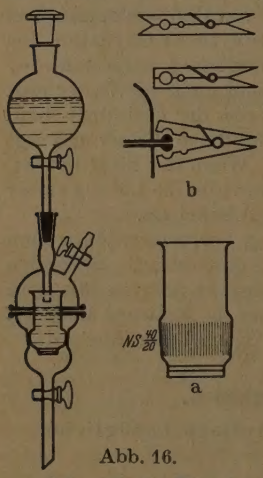


Abb. 16.

Ist nun der Tiegel mit der Substanz und etwas Lösungsmittel eingesetzt und der Apparat geschlossen, so kann beim Öffnen des Hahnes am Ablaufrohr des Vorratsgefäßes aus diesem nur so viel Lösungsmittel zutropfen, als durch den Filtertiegel abtropft, sobald der darunter befindliche Hahn geöffnet wird. Der Druck der über dem Tiegel eingeschlossenen Luft und der Lösungsmitteldämpfe wirken dabei regulierend. Mit dieser kontinuierlich wirkenden Arbeitsweise kann man schon nach 2 Stdn. vollständige Entölung der Samen erreichen, wenn sie genügend fein zerrieben sind. Nach Beendigung der Extraktion und nach vollständigem Ablaufen des Lösungsmittels wird der Filtertiegel wieder bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Genauigkeit der Resultate, die durch Beispiele belegt wird, soll größer als die nach den Verfahren von Soxhlet oder Besson erreichbare sein. O. Ripl.

[1]) Diese Ztschrft. **72**, 20 (1927); A. G. Kuhlmann und A. I. Gerschson, diese Ztschrft. **106**, 146 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **52**, 879 (1928); vgl. diese Ztschrft. **79**, 150 (1930).

Seite

Hertelendi, L., Über die schnellelektrolytische Bestimmung des Bleis als Bleiᴵⱽ-oxyd (mit 1 Abbildung) 30

Köszegi, D. und **Solt, A.,** Jodometrische Bestimmung von Erdalkalihydroxyden in Anwesenheit von Carbonaten 52

de Boer, F., Die spektralanalytische Untersuchung des Silbers. Bestimmung von Gold, Kupfer, Zinn, Wismut, Blei und Zink in Silber (mit 6 Abbildungen) 56

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Berechnung von Blindversuchen beim Titrieren (F. W. Glaze) . . 64

Schaulinien in Zweiflüssigkeitsphasensystemen (A. V. Brancker, T. G. Hunter und A. W. Nash) 66

Beständigkeit von Titanperoxydlösungen (G. H. Ayres und E. M. Vienneau) 66

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Quantitative Analyse von Zahngoldlegierungen (R. Gilchrist, W. H. Swanger) 67

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Trennung und Bestimmung von Menthol-Isomeren (R. T. Hall, J. H. Holcomb jun. und D. B. Griffin. C. E. Redemann und H. D. Lucas) 78

Paraffine (E. W. Scott und J. F. Treon. A. v. Grosse, E. J. Rosenbaum und H. F. Jacobson) 78

Schnellnachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe (F. R. Duke und G. Frederick Smith) 79

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Bestimmung des Ölgehaltes in Samen und Mehlen (A. Paleni. G. Kapsenberg) [mit 1 Abbildung] 79

Redaktion geschlossen am 16. Juni 1941.

Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Ringbom, A., Über photoelektrische Fällungstitrationen (eingel. 21. 5. 41).

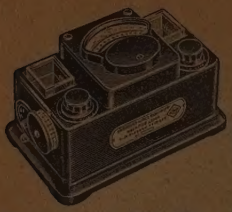
Csokán, P. und **Tóth, Katharine,** Refraktometrische Bestimmung von Kobaltsalzen (eingel. 24. 5. 41).

Majer, V., Beitrag zur Frage der praktischen Bedeutung des Winklerschen Verfahrens (eingel. 28. 5. 41).

Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen IX (eingel. 12. 6. 41).

Diemair, W. und **Häusser, H.,** Zur Kenntnis der Peroxydasen. 2. Über das Vorkommen von Peroxydasen in pflanzlichen und tierischen Stoffen (eingel. 12. 6. 41).

Lichtelektrisches Kolorimeter



Völlig objektiv.
Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar.

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterliste.

DR. B. LANGE

Spezialfabrik
lichtelektrischer Zellen und Apparate

Preis kompl. RM. 350.– **Berlin-Zehlendorf-W,** Hermannstraße 14/18

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in
jeder Porenweite für

MEMBRANFILTER

Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen

MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

Bücher Chemie und Technik
alt und neu
Ankauf - Verkauf
Sonder-Kataloge gratis! **Hugo Blanck**
Chemische u. technische Buchhandlung
Berlin-Charlottenburg 2 Knesebeckstraße 94
Telefon 315833

Filtriertiegel

glühbeständig gewichtskonstant

Neue Form mit erhöht eingesetztem Filterboden. Neue größere Porosität

STAATLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN

Chemische Analysen

mit dem

Polarographen

Von

Dr. **Hans Hohn**
Duisburger Kupferhütte,
Abteilung Forschung

Mit 42 Abbildungen im Text und 3 Tafeln. VII, 102 Seiten. 1937.
RM 7.50

(Bildet Band III der Sammlung „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis", herausgegeben von Professor Dr. E. Zintl, Darmstadt)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.